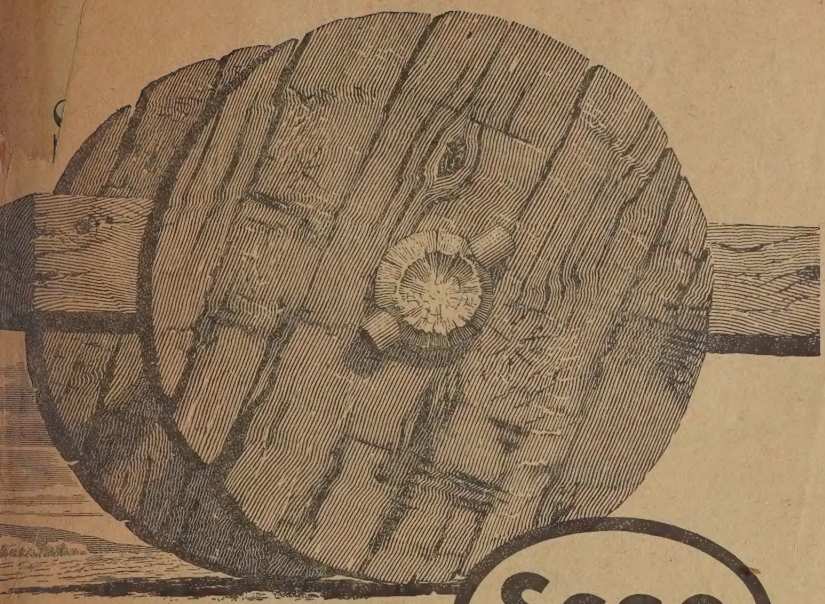


ESSO

Dos símbolos de progreso

Como la rueda, que tanto contribuyó al progreso humano, el Ovalo Esso es, en su esfera, otro símbolo de adelanto. Es la identificación de miles de derivados del petróleo y de servicios que colaboran con la industria, los transportes, la agricultura y el hogar.

EN PETROLEO ESSO ES PROGRESO

FrancVal **José Franchini Ltda.**

CAPITAL $ 1.000.000.- m/n.

CARABELAS 2398 - AVELLANEDA - T. E. 22-4015

ALCOIL A S

NATURALEZA:
"alquil aril sulfonato sódico".

FORMULA QUIMICA:
C_{18} H_{29} SO_3 Na (la molécula representada en el dibujo).

REACCION:
neutra.

ANALISIS QUIMICO: (a)
% ingrediente activo .....: 24-26
% soles inorgánicas .....: < 6
% H20 .....: 68-70
Alcalinidad libre (% CO_3Na2): < 0.5
% cenizas .....: <8

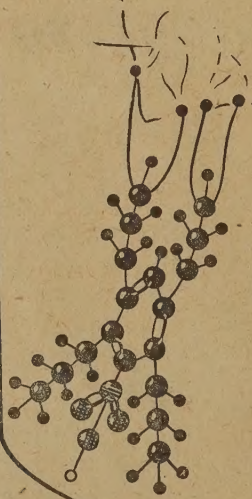
DATOS FISICO - QUIMICOS:
tensión superficial (solución 4‰): 31.7 dinas/cm.
p25 (b) : 0.5 ‰.

APARIENCIA: (c)
pasta gelatinosa, amarillento clara, soluble en las concentraciones normales de uso.

USO ESPECIFICO:
humectante para la industria textil.

OTROS USOS:
debido a sus propiedades detergente, mojante, penetrante, emulsificante, dispersante, reducción de tensión superficial, puede llenar diferentes necesidades de las industrias textiles, jaboneras, metalúrgicas, papeleras, curtiembres, pinturas, "agua mojada" (lucha contra incendios), insecticidas agrícolas y ganaderas, concentración de minerales por flotación, etc.

a) INGREDIENTE ACTIVO: La suma de: materia grasa total, SO_3 combinado, y Na combinado.
b) p25: ingrediente activo necesario (‰), para hundir la madeja en 25 seg. (ensayo de humectación Draves).
c) ALCOIL ASS 20 y ALCOIL ASB 20: son productos en polvo.



Sabía Vd.

que ya en 1931...

en un pequeño local elaborábamos las primeras partidas del humectante a base de alkilnaftalensulfonato sódico en un autoclave de tres litros, agitado a mano? Entre los modernos alquilaril de nuestra fabricación presentamos con orgullo: **ALCOIL AS**

no abs

ANALES

DE LA

SOCIEDAD CIENTIFICA

ARGENTINA

DIRECTOR: ALBERTO G. URCELAY

FEBRERO 1952 — ENTREGA II — TOMO CLIII

SUMARIO

	Pág.
FIDEL A. ALSINA. — Fuerzas entre cargas eléctricas y entre conductores	49
REINALDO VANOSSI. — Identificación de rodio e iridio	64
NOTICIARIO	88
REVISTA DE REVISTAS	89
BIBLIOGRAFÍA, por A. U., JOSÉ LIEBERMANN, A. M. S. y M. R. R.	91

15 MAY 1952

BUENOS AIRES
AVDA. SANTA FE 1145

1952

SOCIEDAD CIENTIFICA ARGENTINA

SOCIOS HONORARIOS

Dr. Bernardo A. Houssay
Dr. Alberto Einstein
Dr. Pedro Visca †
Dr. Mario Isola †
Dr. Germán Burmeister †
Dr. Benjamín A. Gould †
Dr. R. A. Philippi †
Dr. Guillermo Rawson †
Dr. Carlos Berg †

Dr. Valentín Balbín †
Dr. Florentino Ameghino †
Dr. Carlos Darwin †
Dr. César Lombroso †
Ing. Luis A. Huergo †
Ing. Vicente Castro †
Dr. Juan J. J. Kyle †
Dr. Estanislao S. Zeballos †
Ing. Santiago E. Barabino †

Dr. Carlos Spegazzini †
Dr. J. Mendizábal Tamborel †
Dr. Walter Nernst †
Dr. Cristóbal M. Hicken †
Dr. Angel Gallardo †
Dr. Eduardo L. Holmberg †
Ing. Guillermo Marconi †
Ing. Eduardo Huergo †
Dr. Enrique Ferri †

CONSEJO CIENTIFICO

Ing. José Babini; Dr. Horacio Damianovich; Prof. Carlos E. Dieulefait; Dr. Gustavo A. Fester; Dr. Joaquín Frenguelli; Dr. Josué Gollan (h.); Dr. Bernardo A. Houssay; Dr. Cristofredo Jakob; Dr. R. Armando Marotta; Ing. Agr. Lorenzo R. Parodi; Vicealmirante Segundo R. Storni; Dr. Alfredo Sordelli; Dr. Reinaldo Vanossi.

JUNTA DIRECTIVA

(1951-1952)

Presidente	Doctor Abel Sánchez Díaz
Vicepresidente 1º	Doctor Eduardo Braun-Menéndez
Vicepresidente 2º	Ingeniero José S. Gandolfo
Secretario de actas	Ingeniero Pedro Mendiondo
Secretario de correspondencia	Agrimensor Antonio M. Saralegui
Tesorero	Ingeniero Edmundo Parodi
Bibliotecario	Ingeniero Ferruccio A. Soldano
Vocales	Capitán de Fragata Emilio L. Díaz Ingeniero Gaston Wunenburger Doctor Pablo Negroni Ingeniero Enrique G. E. Clausen Doctor Alberto González Domínguez Ingeniero Luis M. Ygartúa Doctor Venancio Deulofeu Ingeniero Ludovico Ivanissevich Ingeniero José B. Joselevich
Suplentes	Doctor David J. Spinetto Ingeniero Ignacio Raver Ingeniero Silvio J. Arnaudo Doctor Elías A. De Cesare Ingeniero Juan Esperne
Revisores de balances anuales	Doctor Antonio Casaubert Arquitecto Carlos E. Géncau

ADVERTENCIA.— Los colaboradores de los Anales son personalmente responsables de la tesis sustentada en sus escritos. Tienen derecho a la corrección de dos pruebas. Los que deseen tirada aparte de 50 ejemplares de sus artículos, deben solicitarla por escrito. **Artº 10 del Reglamento de los "ANALES"** (modificado por la J. D. en su sesión de fecha 4 de septiembre 1941). Los escritos originales destinados a la Dirección de los "Anales", serán remitidos a la Gerencia de la Sociedad, avenida Santa Fe 1145, a los efectos de registrar la fecha de entrega para luego enviarlos al señor Director. La Sociedad no tomará en consideración las observaciones de los autores que se refieran a cualquier anormalidad, si no se ha cumplido con el requisito indicado.

Impreso en los Talleres Gráficos "TOMAS PALUMBO" - La Madrid 311-325 - Buenos Aires

FUERZAS ENTRE CARGAS ELECTRICAS Y ENTRE CONDUCTORES

POR

FIDEL A. ALSINA

1. Introducción. — En notas anteriores hemos estudiado la acción de una corriente en un elemento de conductor metálico, sobre una carga eléctrica situada en su vecindad (1). Si la carga corre paralelamente al conductor, la fuerza desviatriz que sobre ella actúa puede considerarse proveniente del aumento relativista de la componente del campo eléctrico transversal a su movimiento. En el caso de moverse la carga sobre la normal al elemento, la fuerza desviatriz aparece más bien como resultado de cuestiones de simultaneidad.

En el presente trabajo se da una expresión cerrada a la fuerza entre dos cargas móviles con velocidades uniformes, cualesquiera sean sus orientaciones respecto al observador. La fuerza resulta tener dos componentes, una en la dirección de la recta que une las cargas, y otra a 90° de la velocidad de la carga que recibe la acción. Esta última componente es independiente del dieléctrico.

A continuación se detalla el problema de la acción y reacción entre dos cargas, y se da la respuesta relativista. Finalmente, se halla la ley elemental de fuerzas entre conductores en cualquier orientación, generalizando así los resultados del primer trabajo (2).

(1) *An. Soc. Cient. Arg.*, **151**, 25, 1951. - *An. Soc. Cient. Arg.*, **152**, 1951.

(2) Impresa ya la primera nota sobre atracción entre corrientes paralelas, el Prof. E. Pérez del Cerro me señaló la existencia del libro de E. Geoffrey Cullwick « Fundamentals of Electromagnetism », Cambridge, 1939, en cuyas páginas 136-140 se encuentra casi el mismo cálculo. Escribí de inmediato al Prof. Cullwick, rogándole me indicara si se trataba de un cálculo original suyo, pues en su libro didáctico tal cosa no se aclara, y personalmente no conocía otras citas referentes al problema que las consignadas en *Anales*, ajenas todas a la idea fundamental.

El Prof. Cullwick me informa que escribió como yo en la creencia de su ori-

2. LEY DE FUERZAS ENTRE DOS CARGAS. — Sean q_1 y q_2 dos cargas eléctricas que se mueven en el vacío con velocidades constantes $\mathbf{v}_1$ y $\mathbf{v}_2$ respecto a un cierto sistema inercial S, y que en el instante t de dicho sistema ocupan los puntos Q_1 y Q_2, definiendo el vector aplicado $\mathbf{r} = Q_2 - Q_1$.

Un reloj fijo a q_1 marcará en su tiempo propio el instante t_1, en correspondencia con el instante t del sistema S, y para hallar la fuerza que la carga q_2 ejerce sobre q_1 en *ese* instante, debemos comenzar por preguntarnos cuál es la posición de la carga activa en el instante t', juzgada desde el sistema propio de la carga pasiva.

Hallada esa posición, el valor del campo eléctrico que resulta del potencial retardado de Liénard-Wiechert nos permite de inmediato calcular la fuerza eléctrica sobre q_1, observada y medida *en su propio sistema*. Resulta entonces (1)

$$\mathbf{F}_1' = -\frac{\beta_1}{\beta_2^2}\cdot\frac{q_1 q_2}{r^3}\cdot\frac{\mathbf{r}\left(1-\dfrac{\mathbf{v}_1\cdot\mathbf{v}_2}{c^2}\right)+(\mathbf{r}\cdot\mathbf{v}_1)\left[\dfrac{\mathbf{v}_1}{v_1^2}\left(\dfrac{1}{\beta_1}-1\right)+\dfrac{\mathbf{v}_2}{c^2}\right]}{\left[1-\dfrac{v_2^2-(\mathbf{r}\cdot\mathbf{v}_2)^2/r^2}{c^2}\right]^{3/2}}$$

con

$$\beta_i = (1 - v_i^2/c^2)^{-1/2}.$$

Para hallar la fuerza tal como sería observada desde el sistema S, escribimos $\mathbf{r}$ y $\mathbf{v}_2$ en la forma

$$\mathbf{r} \equiv \frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{v}_1}{v_1^2}\mathbf{v}_1 + \left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{r}_1}{v_1^2}\mathbf{v}_1\right)$$

$$\mathbf{v}_2 \equiv \frac{\mathbf{v}_2\cdot\mathbf{v}_1}{v_1^2}\mathbf{v}_1 + \left(\mathbf{v}_2 - \frac{\mathbf{v}_2\cdot\mathbf{v}_1}{v_1^2}\mathbf{v}_1\right)$$

---

ginalidad, para hallar luego, a su vez, un trabajo previo que desarrolla la misma idea. El trabajo a que él alude, de S. C. Kar (*Phil. Mag.* **44**, 376, 1922): «On the electrodynamic potentials of moving charges», calcula en efecto la atracción entre corrientes, pero empleando los conceptos usuales de la electrodinámica de Einstein-Minkowski. Esa es la razón por la que no lo cité anteriormente, y también la razón por la que continúo considerando a E. G. Cullwick como a quien señaló por primera vez la forma de calcular aproximadamente la atracción entre elementos paralelos y enfrentados.

Para elementos no enfrentados, su cálculo no es válido.

poniendo así de manifiesto sus componentes según $\mathbf{v}_1$ y según la normal a $\mathbf{v}_1$.

Llevando a $\vec{\mathbf{F}}_1'$ se obtiene

$$\mathbf{F}_1' = -\frac{q_1 q_2}{r^3}\frac{1}{\beta_2^2}\frac{1}{[\ ]^{3/2}}\left\{\frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{v}_1}{v_1^2}\mathbf{v}_1 + \left[\left(\mathbf{r} - \frac{\mathbf{r}\cdot\mathbf{v}_1}{v_1^2}\mathbf{v}_1\right) + \frac{1}{c^2}\mathbf{v}_1 \times (\mathbf{v}_2 \times \mathbf{r})\right]\beta_1\right\}$$

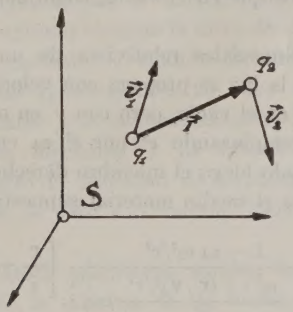


FIG. 1.

en la que hemos destacado nuevamente las componentes según $\mathbf{v}_1$ y su normal, encerrando la última en un corchete.

$\mathbf{F}_1'$ está medida en el sistema en que q_1 está en reposo, sistema que es móvil respecto al S. La transformación a este sistema es inmediata, pues basta dejar intacta la componente según v_1, y suprimir el factor β_1 en la componente transversal al movimiento.

Obtenemos

$$\mathbf{F}_1 = -\frac{q_1 q_2}{r^3}\frac{1 - v_2^2/c^2}{\left[1 - \dfrac{v_2^2 - (\mathbf{r}\cdot\mathbf{v}_2)^2/r^2}{c^2}\right]^{3/2}}\left[\mathbf{r} + \frac{1}{c^2}\mathbf{v}_1 \times (\mathbf{v}_2 \times \mathbf{r})\right]$$

como expresión de lo buscado, esto es, fuerza eléctrica que desde el sistema S observamos actuando sobre q_1 en el instante en que las posiciones relativas de las cargas son Q_1 y Q_2 en ese sistema. Se reconocen dos términos en la fuerza eléctrica: el de Coulomb, según la recta que une ambas cargas en ese instante, y el término de Lorentz, fuerza desviatriz que actúa de través sobre la carga pasiva. El término de Lorentz es siempre menor en módulo que el de Coulomb.

3. Influencia del medio. — Supongamos al sistema S lleno de un medio de material, de constante dieléctrica ε, y en el que la velocidad de propagación de la luz sea $V = c/\sqrt{\varepsilon\mu}$, donde μ es una constante también propia del medio.

Tanto la fuerza eléctrica de Liénard-Wiechert como la cinemática relativista, nuestras dos herramientas fundamentales, resultan influenciadas.

Respecto a la fuerza eléctrica, es suficiente recordar que ella resulta ε veces menor que en el vacío, como sucede en la electrostática (3).

En cuanto a la cinemática relativista de un medio *continuo* e *indefinido* en el que la luz se propaga con velocidad V, es formalmente la misma que en el vacío, pero con V en el lugar de c (4).

De este modo, reemplazando c^2 por $c^2/\varepsilon\mu$ en la fórmula de la fuerza $\mathbf{F}_1$, y dividiendo luego el miembro derecho por ε, obtenemos la fuerza eléctrica en el medio material supuesto:

$$\mathbf{F}_1 = -\frac{q_1 q_2}{r^3}\,\frac{1-\varepsilon\mu\, v_2^2/c^2}{\left[1-\dfrac{v_2^2-(\mathbf{r}\,.\,\mathbf{v})^2/r^2}{c^2}\,\varepsilon\mu\right]^{3/2}}\left[\frac{\mathbf{r}}{\varepsilon}+\frac{\mu}{c^2}\mathbf{v}_1\times(\mathbf{v}_2\times\mathbf{r})\right]$$

Comparándola con el caso del vacío, notamos que el término de Coulomb queda en efecto reducido ε veces (salvo correcciones del orden v^2/c^2), pero el término de Lorentz resulta independiente de ε (salvo las correcciones antedichas) y afectado en cambio por el factor μ; tenemos de esta manera concordancia con la evidencia experimental.

4. Acción y reacción. — En época de Ampère, el principio de que « las mutuas acciones de dos cuerpos son siempre iguales y dirigidas en sentido opuesto » (5) era considerado como uno de los más generales, si no el más general, de toda la física (era desconocida incluso la conservación de la energía). No es de extrañar que Ampère se haya preocupado sobre todo de hacer que sus fórmulas electrodinámicas estuvieran de acuerdo con dicho principio,

(3) Resultado bien conocido; ver, por ejemplo, el texto de Heitler sobre «Quantum Theory of Radiation».

(4) W. C. Michels y A. L. Patterson, *Phys. Rev.*, **60**, 589, 1941.

(5) I. Newton, « Principia, III, 3ª ley del movimiento », 1687.

y que combatiera las fórmulas rivales de Biot y Savart en que « acción » y « reacción » no son simétricas.

En efecto, es tan precisa en la mecánica de Newton la simetría de las fuerzas que se ejercen mutuamente dos cuerpos cualesquiera, que en el esquema de postulados introducido por Mach el « principio de acción y reacción » resulta fusionado con el concepto mismo de masa, y es aplicable por lo tanto a todos los casos en que la masa esté definida (6).

En la electrodinámica, por el contrario, el éxito del planteo de Maxwell relegó a segundo término la falta de simetría en las fuerzas inherente a su formalismo, y cuando Poincaré señaló esa crítica a las ecuaciones de Lorentz, éste no tuvo mayor inconveniente en suponer inaplicable a la electrodinámica el principio enunciado solamente para la mecánica (7). La interpretación conciliatoria, atribuyendo al vacío la densidad de impulso necesaria para restablecer el balance, se debe a Abraham (1903), y fué pronto aceptada por Lorentz.

Pero en la mecánica relativista, surgida hacia la misma fecha, tampoco se cumple la simetría de las fuerzas mutuas, cuando los puntos de aplicación no son coincidentes: Dos fuerzas aplicadas a los extremos de un segmento oblicuo y que se equilibran, son juzgadas iguales y opuestas por un observador en reposo, mientras que un observador en movimiento las ve formar una cupla. El observador en movimiento deberá atribuir al segmento un impulso angular *ad-hoc* (8).

Puesto que en el presente trabajo empleamos cinemática y dinámica relativista, era de esperar que al calcular las fuerzas entre las cargas q_1 y q_2 no obtuviéramos expresiones simétricas en los índices 1 y 2, empleando un sistema de referencia como el S con respecto al cual los movimientos de las cargas no tienen por qué aparecer de manera simétrica, ya que lo hemos fijado arbitrariamente.

(6) E. Mach, « La Mécanique », p. 239, Ed. Hermann, 1925.

(7) « ...Freilich verstiesse diese Auffassung gegen den Satz von der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung...; aber, soviel ich sehe, zwingt nichts dazu, jenen Satz zu einem unbeschränkt gültigen Fundamentalgesetze zu erheben » (1895). H. A. Lorentz, *Collected Papers*, 5, *p.* 28.

(8) Ver, por ejemplo, R. Becker, « Elektronentheorie », últimas páginas.

Incluso en el caso de que hubiésemos hallado por excepción validez del principio de acción y reacción para un particular sistema de referencia, ella no subsistiría frente a una transformación de Lorentz, y nos veríamos obligados a añadir, como en la mecánica, impulso lineal o angular al conjunto de dos cargas, en cada sistema de referencia.

Mostraremos cómo puede llegarse a un enunciado satisfactorio del principio, que sea al mismo tiempo compatible con el programa relativista de covariancia de las leyes naturales. Para ello, comenzamos por hallar la fuerza sobre q_1 en el caso $\mathbf{v}_1 = 0$, o sea

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{F}_1' = -\frac{q_1 q_2}{r^3} \frac{1 - v_2^2/c^2}{\left[1 - \dfrac{v_2^2 - (\mathbf{r} \cdot \mathbf{v}_2)^2/r^2}{c^2}\right]^{3/2}} \mathbf{r}.$$

Obtenemos una fuerza dirigida según la recta que une q_1 con q_2, y expresada en función de las coordenadas y tiempo del sistema en que q_1 está en reposo. Como q_2 es móvil, resulta $\mathbf{F}_1' = \mathbf{F}_1'(t_1')$ una función unívoca del tiempo t_1' propio de q_1.

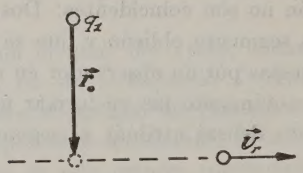


Fig. 2.

Convengamos en seguida en la puesta en hora de los relojes propios de q_1 y de q_2 de tal manera que marquen $t_1' = t_2'' = 0$ cuando la distancia entre ambas cargas es mínima. Esta elección —que en nada restringe la generalidad de las consecuencias a que arribemos— tiene en cambio ventajas operatorias. El pasaje al sistema en que q_2 está en reposo se reduce a una transformación de Lorentz *simple*.

En estas condiciones llegamos al enunciado simétrico:

La fuerza $\mathbf{F}_1' = \mathbf{F}_1'(t_1')$ *que un observador ligado a* q_1 *mide como ejercida por* q_2, *tiene una ecuación horaria idéntica a la que un observador ligado a* q_2 *hallaría para la fuerza* $\mathbf{F}_2'' = \mathbf{F}_2''(t_2'')$ *ejercida en ese sistema por* q_1.

O, si se prefiere: con relojes y dinamómetros físicamente idénticos, a iguales indicaciones numéricas de los relojes propios de q_1 y q_2 corresponden iguales indicaciones numéricas de los dinamómetros fijos a ellas.

Este enunciado está de acuerdo con el principio de relatividad en su enunciado original —del cual es casi una perífrasis— y representa al mismo tiempo una mínima modificación del enunciado de Newton, el que, como señalamos antes, no es transcriptible directamente a la relatividad.

La puesta en cero de los relojes cuando las cargas están a distancia mínima, es cómoda pero no imprescindible; cualquier otra convención que asigne a un par cualquiera de valores iguales de las fuerzas el mismo valor en los relojes, asegura la subsiguiente correspondencia, como puede verificarse algebraicamente.

Si en lugar de usar instrumentos propios para cada carga optamos por medir ambas fuerzas en un solo sistema, forzosamente introducimos un arbitrario juicio de la simultaneidad y las medidas no tienen por qué resultar iguales. Por ejemplo, en el caso q_1 en reposo, podemos medir la fuerza $\mathbf{F}_2$ sobre la carga q_2 en el *mismo* instante en que medimos $\mathbf{F}_1$, mediante un dinamómetro del sistema propio de q_1. Dará

$$\mathbf{F}_2 = \frac{q_1 q_2}{r^3}\mathbf{r}$$

y la suma $\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2$ no se anula.

5. Suma de fuerzas simultáneas. — Si el observador ligado a q_1 desea dar cuenta de la suma $\mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2$, deberá concluir que el conjunto de las dos cargas posee, juzgado desde su sistema, un *impulso* variable con el tiempo, y tal que su derivada temporal provea la fuerza que « falta ».

En primer lugar, dos cargas eléctricas situadas a distancia r suponen una energía potencial $q_1 q_2/r$; el hecho de que una de las cargas esté en movimiento no altera este resultado, como se puede verificar de inmediato. Como consecuencia, el conjunto de dos cargas posee una inercia adicional $q_1 q_2/c^2 r$ que puede ser positiva o negativa según los signos, y que existe siempre *además* de la de la masa que porte las cargas.

La masa equivalente a esta energía electrostática da origen a un cierto *impulso*, debido al movimiento del conjunto. Si ambas

cargas fueran móviles con igual velocidad, no dudaríamos que el impulso a añadir valdría $(q_1 q_2/c^2 r)\,\mathbf{v}$, siendo $\mathbf{v}$ la velocidad supuesta común de ambas cargas. Si ambas cargas estuvieran en reposo, el impulso sería cero; en el caso que consideremos, con *una* carga móvil, pondremos tentativamente

$$\mathbf{G}_e = k\frac{q_1 q_2}{rc^2}\mathbf{v} = k\frac{E}{c^2}\mathbf{v}$$

donde k es un factor entre 0 y 1, que ahora calcularemos.

Si en un sistema en que q_1 está en reposo hemos hallado una energía E y un impulso correspondiente $\mathbf{G}_e$ para el conjunto de las dos cargas, desde un sistema en que q_2 esté en reposo habríamos hallado una energía E' y un impulso correspondiente $\mathbf{G}_e'$; la relación con los valores primitivos será, claramente,

$$E' = \beta\,(E - v^2 G)$$
$$G' = \beta\,(G - v\,E/c^2)$$

expresadas todas las variables en función del tiempo t del sistema de q_1.

Pero por la equivalencia de los dos sistemas de referencia, a iguales valores numéricos de t y t' deben corresponder iguales valores numéricos de E y E' respectivamente, lo que puede escribirse también (con un cambio de nombre en la variable)

$$E'(t') = E'(t) = E(t)$$

Esta condición, que resulta evidente solamente si suponemos por ahora iguales las cargas — pues no hay entonces diferencia física entre el « sistema S » y el « sistema S' », conduce, reemplazada en las ecuaciones de transformación, a hallar

$$k = \frac{\beta}{\beta + 1}.$$

Al mismo resultado llegaríamos apoyándonos en que debe también ser $\mathbf{G} = -\mathbf{G}'$.

Finalmente, para comprender que el resultado es válido aún cuando las cargas sean numéricamente distintas, es suficiente imaginarlas formadas por reunión de un gran número de cargas idénticas, arbitrariamente pequeñas, y construir la energía total por adición de las energías de todos esos sistemas elementales.

Llegamos, pues, a que el conjunto de dos cargas q_1 y q_2, de las cuales la segunda tiene velocidad $\mathbf{v}$, posee un impulso adicional proveniente de su energía potencial, que vale

$$\mathbf{G}_e = \frac{\beta}{\beta+1}\frac{q_1 q_2}{c^2 r}\mathbf{v} = -\frac{\beta}{\beta+1}\frac{q_1 q_2}{c^2}\mathbf{v}\int_{-\infty}^{t}\mathbf{F}_2 \,.\, \mathbf{v}\, dt$$

Además de este impulso vinculado a la energía, la mecánica relativista debe atribuir otro impulso al conjunto, vinculado a la falta de sincronismo en los relojes de q_1 y q_2. Ya hemos aludido a este impulso en el párrafo anterior, al referirnos al impulso angular adicional de un segmento oblicuo en equilibrio. Aquí calcularemos en detalle el impulso lineal, y por comodidad reproduciremos una forma de razonar habitual en mecánica:

Imaginemos posible para cada observador ligado a las cargas móviles, suspender la acción de las fuerzas que obran sobre su propia carga, a voluntad, mediante un « blindaje » adecuado. Supongamos que ambos observadores hayan convenido en interrumpir las acciones en el *mismo* instante, por ejemplo en el instante τ. Como los relojes de ambas cargas no pueden compararse directamente, la única acepción posible de este convenio, es que cada uno interrumpa la acción sobre su propia carga, cuando su propio reloj marque τ. Es la transcripción relativista de la frase « ambas fuerzas dejan de actuar en el mismo instante ».

Ahora bien, el observador situado en q_1 interrumpirá la acción sobre esta carga cuando $t = \tau$; pero verá que su colega de q_2 se demora, y que la acción sobre q_2 se interrumpe en el instante $t = \beta\tau$ (porque ésa sería la indicación de un reloj del sistema fijo a q_1, situado junto a la carga móvil q_2, en el instante en que en el tiempo propio de ésta sea $t' = \tau$).

De esta manera, el que mide desde q_1 verá actuar *sola* a la fuerza $\mathbf{F}_2$ entre los instantes $t = \tau$ y $t = \beta\tau$, y deberá atribuir por esta causa un nuevo impulso al conjunto, que calculará

$$\mathbf{G}_\tau = \int_{\tau}^{\beta\tau}\mathbf{F}_2\, dt$$

En total tenemos un impulso adicional —que habrá que añadir al impulso mecánico correspondiente a las masas portadoras de las cargas, que aquí no necesitamos considerar,

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_e + \mathbf{G}_\tau.$$

Resta ahora calcular la fuerza complementaria a que este impulso dé origen en el instante τ, y que obtendremos derivando $\mathbf{G}$ con respecto a su variable, τ:

$$\frac{d}{d\tau}(\mathbf{G}_e + \mathbf{G}_\tau) = -\frac{\beta^2}{\beta+1}\frac{\mathbf{v}}{c^2}\mathbf{F}_2(\beta\tau)\,.\,\mathbf{v} + \beta\,\mathbf{F}_2(\beta\tau) - \mathbf{F}_2(\tau)$$

Para calcular el segundo término, recordemos que

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_o + \mathbf{v}\,t, \quad \text{de donde} \quad \mathbf{r}\,.\,\mathbf{v} = v^2\,t,$$

por la forma en que elegimos el origen de tiempos. En consecuencia, en el instante $\beta\tau$ tendremos

$$\begin{cases} \mathbf{r}(\beta\tau) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}\beta\tau = \mathbf{r} + \mathbf{v}\tau(\beta-1) = \mathbf{r} + \dfrac{\mathbf{v}\,.\,\mathbf{r}}{v^2}(\beta-1)\,\mathbf{v} \\ r^2(\beta\tau) = r^2 + v^2\tau^2(\beta^2-1) = r^2\beta^2\left[1 - \dfrac{v^2 - (\mathbf{v}\,.\,\mathbf{r})^2/r^2}{c^2}\right] \end{cases}$$

y recordando que

$$\mathbf{F}_2 = q_1 q_2 \frac{\mathbf{r}}{r^3},$$

obtenemos reemplazando

$$\frac{d}{d\tau}(\mathbf{G}_e + \mathbf{G}_\tau) = -\frac{\beta^2}{\beta+1}\frac{q_1 q_2}{c^2}\mathbf{v}\frac{\mathbf{r}\,.\,\mathbf{v}}{r^3\beta^2[\;]^{3/2}} + \frac{\mathbf{r}\,q_1 q_2}{r^3\beta^2[\;]^{3/2}} + \mathbf{v}\frac{(\beta-1)(\mathbf{v}\,.\,\mathbf{r})/v^2}{r^3\beta^2[\;]^{3/2}}\,q_1 q_2 - q_1 q_2\frac{\mathbf{r}}{r^3}$$

Los términos según $\mathbf{v}$ dan cero al ser sumados; queda solamente

$$\frac{d}{d\tau}(\mathbf{G}_e + \mathbf{G}_\tau) = q_1 q_2 \frac{\mathbf{r}}{r^3\beta^2[\;]^{3/2}} - q_1 q_2\frac{\mathbf{r}}{r^3}$$

$$= -\mathbf{F}_1(\tau) - \mathbf{F}_2(\tau).$$

El observador fijo respecto a q_1, ha justificado así de manera completa el hecho de que sus mediciones simultáneas de las fuerzas mostraran la existencia de una « fuerza complementaria »: ella es imputable en parte a un impulso vinculado a la energía del conjunto, y en parte a un impulso *sui-generis*, no vinculado a la energía sino a la forma de medir los tiempos.

6. LEY ELEMENTAL DE FUERZAS ENTRE CONDUCTORES. — Nos ocuparemos ahora de hallar las fuerzas que mutuamente se ejercen dos trozos de conductores metálicos dl_1, dl_2, orientados de manera arbitraria en el espacio, y recorridos por las intensidades constantes i_1, i_2.

Cada trozo de metal es eléctricamente neutro, en el sentido de que posee cargas negativas y positivas de igual valor. Si llamamos N al número de cargas por cm^3, e al valor de cada carga positiva y s a la sección transversal del conductor, tendremos

$$q_1^+ = N_1 e s_1 dl_1 \qquad q_2^+ = N_2 e s_2 dl_2$$
$$q_1^- = -q_1^+ \qquad q_2^- = -q_2^+$$

como expresiones de las cargas positivas y negativas, en uno y otro trozo.

La ley de fuerzas se obtiene ahora calculando con la fórmula final del § 2, la fuerza sobre unas y otras cargas.

Por ejemplo, sobre la carga positiva (fija) del conductor 1,

$$\mathbf{F}_1^+ = -\frac{(N_1 e s_1 dl_1)\,(N_2 e s_2 dl_2)}{r^3}\,\mathbf{r}\left(1 - \frac{1 - v_2^2/c^2}{\left[1 - \dfrac{v_2^2 - (\mathbf{r}\,.\,\mathbf{v}_2/r)^2}{c^2}\right]^{3/2}}\right)$$

donde los dos términos del paréntesis representan respectivamente la acción de las cargas positivas y negativas del elemento dl_2.

Sobre las cargas negativas del conductor 1 obtenemos una fórmula más completa, pues están en movimiento y aparece un término que depende de su velocidad media:

$$\mathbf{F}_1^- = +\frac{(N_1 e s_1 dl_1)\,(N_2 e s_2 dl_2)}{r^3}$$
$$\left[\mathbf{r}\left(1 - \quad\right) - \frac{\mathbf{v}_1 \times (\mathbf{v}_2 \times \mathbf{r})}{c^2}\,\frac{1 - v_2^2/c^2}{\left[1 - \dfrac{v_2^2 - (\mathbf{r}\,.\,\mathbf{v}_2/r)^2}{c^2}\right]^{3/2}}\right]$$

Finalmente, la fuerza total sobre el conductor 1 resulta, introduciendo la intensidad de corriente $i = N e s v$:

$$\mathbf{F}_1 = \mathbf{F}_1^+ + \mathbf{F}_1^- = -\frac{i_1 i_2}{c^2 r^3}\,d\mathbf{l}_1 \times (d\mathbf{l}_2 \times \mathbf{r})\,\frac{1 - v_2^2/c^2}{\left[1 - \dfrac{v_2^2 - (\mathbf{r}\,.\,\mathbf{v}_2)r^2}{c^2}\right]^{3/2}}$$

Salvo por la presencia del último factor, que difiere de uno en un valor por debajo de posible comprobación experimental, ésta es la fórmula elemental debida a Grassmann.

El lector habrá advertido que para llegar a ella debimos sumar las fuerzas ejercidas sobre las diferentes cargas existentes en el mismo trozo de alambre, lo que no parece justificado si no añadimos explícitamente la hipótesis de que tanto las fuerzas aplicadas directamente al metal (cargas positivas) como las aplicadas a los electrones (cargas negativas, móviles) concluyen por ser transmitidas a la malla que constituye el sólido. Hemos admitido, pues, que una fuerza aplicada a los electrones es transmitida íntegramente al metal; en otras palabras: admitimos que *existe resistencia óhmica finita*.

En efecto, si imaginamos ausente la resistencia óhmica, una fuerza cualquiera aplicada a los electrones se debería descomponer en dos direcciones, normal y paralela al eje del conductor, y solamente la componente normal se transmitiría al metal, mientras la componente longitudinal serviría para acelerar los electrones, produciendo una muy pequeña corriente inducida.

Si el punto de vista aquí desarrollado es correcto, la ley de fuerzas entre superconductor dl_2 y metal normal dl_1, difiere de la fórmula de Grassmann en un valor considerable, sobre todo si el ángulo entre dl_2 y $\mathbf{r}$ es pequeño.

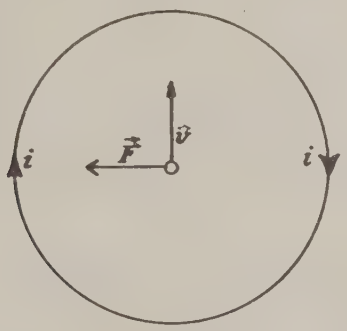
La resistencia óhmica justifica también un hecho cotidiano que resulta inverosímil para un superconductor: cuando se conecta un trozo de alambre común entre dos polos de una pila eléctrica, el alambre no sufre ningún desplazamiento axial, ni ninguna tensión mecánica, a pesar de la enorme fuerza eléctrica que la pila aplica a los 16.000 coulombs por cm^3 que aproximadamente hay en el cobre. La explicación está, naturalmente, en que una fuerza igual y contraria se aplica a los electrones móviles y éstos la transmiten íntegra al metal, por ese proceso de fricción viscosa que llamamos resistencia óhmica.

7. Otras consecuencias. — Una vez halladas las habituales leyes entre cargas y conductores, sobre la base de la cinemática relativista y los potenciales retardados, es obvio que a partir de dichas fórmulas pueden reencontrarse todos los demás enunciados familiares de la electrodinámica de las corrientes rectas y uniformes, o su expresión en la forma introducida por Maxwell.

A fin de no prolongar esta comunicación con deducciones sencillas implícitamente contenidas en lo anterior, me limitaré a señalar, en unos pocos ejemplos, el conciso aspecto que toman algunas leyes conocidas.

A fin de facilitar la comparación con los enunciados habituales, hemos dibujado un conductor cerrado en espira. Nuestras fórmulas son diferenciales y se refieren a conductores rectos, de modo que su uso en otros casos exige justificación. Al integrar desaparece el término coulombiano, y lo mismo sucede — en los ejemplos elegidos — con el efecto de la aceleración centrípeta de los electrones en la espira.

Cualitativamente, todo sucede como si sólo actuaran elementos del conductor paralelos al movimiento de la carga libre.

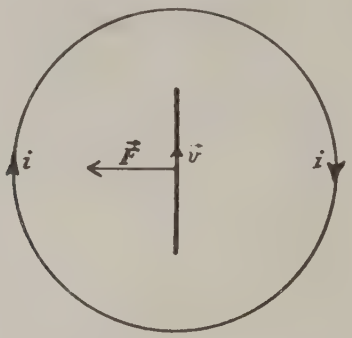


a) Desviación de un electrón libre en la proximidad de una bobina (*Sentido de la fuerza de Lorentz*). — El esquema representa una espira conductora, por la que circula una corriente continua de *electrones*, en sentido horario.

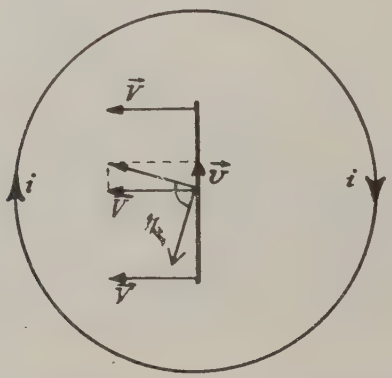
Un electrón libre, que avanza con velocidad **V**, sufre la repulsión de todos los electrones que lo rodean, pero es mayor la de los que tienen velocidad relativa grande respecto a él. *Se aleja de los electrones que juzga más veloces.*

b) *Principio del motor eléctrico.* — En la proximidad de la bobina (estator) hemos puesto un conductor recto (rotor), por el que mediante pilas hacemos circular electrones hacia arriba, con velocidad media *v*. El conductor sufre una fuerza hacia la izquierda (cupla de arranque), porque sus electrones tienden a desviarse en esa dirección.

Si el motor está en marcha, debemos considerar al conductor que simboliza su parte móvil, como desplazándose hacia la izquierda con velocidad V, por lo que los electrones en su interior tendrán



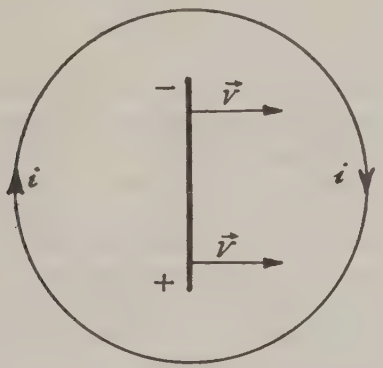
una velocidad $\mathbf{v} + \mathbf{V}$ respecto al metal de la bobina « inductora ». **F**, la fuerza de Lorentz, a 90° de $\mathbf{v} + \mathbf{V}$, resulta oblicua respecto al alambre. El producto **F** . **V** representa la potencia mecánica que desarrolla el motor, mientras el producto **F** . **v** da la potencia eléc-



trica necesaria para hacer circular los electrones. Esta última potencia la toma el alambre de las pilas que lo alimentan (« reacción del inducido »). En ausencia de pérdidas, como estamos considerando, no hay otra potencia a tomar en cuenta, y la suma $\mathbf{F} \cdot \mathbf{V} + \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}$ es nula. El motor convierte en potencia mecánica la potencia eléc-

trica tomada por el inductor de las pilas que lo alimentan; la bobina « inductora » no figura para nada en el balance energético.

c) *Generador.* — La instalación es como en el ejemplo anterior, pero ahora movemos el alambre, con velocidad V. En consecuencia, sus electrones se alejan de los que juzgan más veloces, y pasan a dar polaridad negativa al extremo superior (fuerza electromotriz inducida en el generador en vacío).



Si conectamos ambos extremos del alambre móvil entre sí, de modo que circule corriente (« generador con carga ») tendremos que sumar, como antes, la velocidad media de sus electrones con la velocidad de arrastre del conductor. Tendremos así la velocidad respecto a la bobina, a 90° de ella la fuerza de Lorentz, oblicua respecto al alambre, etc. Se reproduce el caso anterior.

Obsérvese que en todos los casos hemos aplicado la misma regla —cuya justificación es inmediata: *Las cargas móviles se alejan de las cargas homónimas que juzgan más veloces.*

Esta forma concisa que suplanta a las múltiples reglas mnemotécnicas « de los tres dedos », « del nadador de Ampère », « del tirabuzón de Maxwell », etc., no es a su vez una regla, sino un enunciado, fácilmente deducible recordando que la fuerza eléctrica de una carga en movimiento se ve transversalmente un poco mayor.

Concluyo agradeciendo nuevamente a mis compañeros de la Agrupación Estudiantes de Física, de La Plata, en cuyo Seminario se originó, expuso y criticó el tema.

Escuela Naval Militar, Abril, 1951.

IDENTIFICACION DE RODIO E IRIDIO

POR

REINALDO VANOSSI

La investigación de estos dos elementos se realizará, de acuerdo con el método que aquí se propone, previa la extracción con acetato de etilo de sus cloruros de valencia mínima, que resultan del tratamiento en caliente con cloruro estañoso, en ambiente fuertemente ácido (clorhídrico). La indicada operación se aplica después de haber sometido la sustancia en análisis, a disgregación, si es necesario; luego a las destilaciones con ácidos y, el residuo, a las extracciones sucesivas con éter (en acidez clorhídrica, 6 molar) y con acetato de etilo (en presencia de exceso de yoduro) ([9]).

En tales condiciones, rodio e iridio integran un nuevo grupo analítico que viene a continuar el sistema general de análisis cualitativo cuyos grupos anteriores corresponden a elementos separados sucesivamente en las operaciones ya mencionadas. De acuerdo con las características de estos trabajos, el análisis se ejecuta sobre miligramos, ó 1-2 cg de sustancia sólida (micro- o semimicroquímica); y se podrán reconocer, en el caso actual, algo menos de 1 μg de rodio, y 2,5-4,5 μg de iridio, en presencia de 8-20 mg (y en algunos casos aun más) de cualquier otro elemento (con la salvedad de unos pocos no estudiados: Nos. 43; 84 a 89; 91; 93 y siguientes; ni los lantánidos: Pm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu).

Para la identificación del rodio, se empleará, como primera etapa, la reacción de Iwanow ([1]), con cloruro estañoso; luego se extraerá el compuesto formado por medio de alcohol amílico y, finalmente, se aplicará la reacción con yoduro, que permite la necesaria especificidad, si se ha procedido previamente a las separaciones que corresponden al método que se describirá. Wolbling ([10]) ha propuesto el empleo del yoduro, agregándolo al extracto etéreo

que contiene el producto de la reducción del rodio con cloruro estañoso, pero no precisa las condiciones necesarias para el caso de gran exceso de los otros elementos.

Para el iridio se empleará una modificación a la ya antigua reacción propuesta por Lecoq de Boisbaudran (2), de formación de compuesto azul de irido en presencia de ácido sulfúrico concentrado y oxidante. Este autor operaba con nitrato de amonio; posteriormente se han propuesto otros oxidanes (3, 4), siendo mencionado también el ácido perclórico por Sandell (5); y, precisamente, este ácido se empleará aquí, en condiciones tales que la sensibilidad será mejor que la que aparece en los antecedentes bibliográficos, aunque no todo lo buena que sería de desear, máxime considerando la facilidad con que el iridio tiende a ser adsorbido por algún insoluble que exista en el sistema, a través de las varias etapas analíticas.

Otras reacciones para este elemento, de mayor sensibilidad, no ofrecen la suficiente especificidad; por cuanto, en general, derivan de la acción oxidante del Ir (IV). Respecto de la reacción con el cloruro estañoso, indicada por Sporeq (6), es de menor sensibilidad; pero, aplicada en las condiciones que se indicarán, ha de permitir la extracción previa del iridio, por medio del acetato de etilo, con lo cual se consigue separarlo de cualquier exceso de otros elementos que podrían impedir o afectar la reacción con los ácidos sulfúrico y perclórico. Por otra parte, la indicada extracción del iridio (y rodio), constituye un procedimiento más cómodo, y hasta más completo (para el iridio), que aquellos que se fundan en la precipitación con metal innoble.

Las reacciones elegidas para la caracterización de estos dos elementos no permiten la presencia, en cada caso, de un gran exceso del otro, aunque mayor tolerancia hay para identificar rodio. Por tal motivo será necesario, al llegar a cierto punto del análisis, y cuando las circunstancias lo indiquen, realizar una separación del rodio, por medio del plomo metálico, operación que sólo produce una despreciable precipitación de iridio, aun en el supuesto de gran exceso de éste.

La aplicación del sistema esbozado, y cuyos detalles ya han sido publicados, o que se indicarán en este escrito, permite, en particular, el análisis de mezclas de elementos donde predominen los de la llamada familia del platino; y cuyo reconocimiento individual podrá realizarse a razón de algunas centésimas de unidad por cien, aun con el predominio de sólo los demás elementos de esta familia.

METODO

Los sencillos útilos necesarios ya han sido indicados anteriormente (9). En particular se aconsejan tubos de ensayo de unos 18 mm (diám. int.) por 70-80 mm (vidrio tipo borosilicato), para realizar las evaporaciones, ayudadas por soplado, con lo cual se aceleran las operaciones, y con mayor comodidad para agitar, menos peligro de sobresaltos y desborde por espuma.

Drogas y reactivos.— Los ácidos concentrados, clorhídrico, nítrico, sulfúrico, perclórico; mezcla de ácidos clorhídrico y bromhídrico concentrados, con 20 % de contenido del segundo; hidróxido sódico, en solución 5 molar; solución de yoduro alcalino, 2 molar; solución de cloruro estañoso ($SnCl_2.2\,H_2O$) 40-50 %, o la sal sólida; soluciones de ácido clorhídrico de molaridad variable (a indicar oportunamente), así como otros reactivos accesorios.

Bromo; peróxido sódico. Solventes (a indicar). Plomo en láminas de cerca 0,1 mm de espesor (a emplear fragmentos de 1-2 cm^2); ocasionalmente magnesio en cinta (ambos metales se lavan, antes del uso, con solución de ácido clorhídrico: el plomo por ebullición; el magnesio en frío).

Las soluciones de rodio e iridio diluidas, para la determinación de sensibilidades, se han preparado a partir de otras concentradas, de los respectivos cloruros, valoradas por precipitación con magnesio, y siguiendo los métodos conocidos.

Ataque de la muestra y destilaciones. — La sustancia, previamente disgregada, si es necesario, se somete a la destilación con los ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico y sulfúrico (eliminación de osmio, rutenio, germano); después, a la segunda destilación (eliminación de renio, selenio, mercurio, arsénico, antimonio, estaño), con la mezcla de ácidos clorhídrico y bromhídrico. Estas operaciones se pueden efectuar rápidamente en tubo de ensayo, en lugar del destilador, si sólo interesa la eliminación. Los detalles se han dado (cita (9) y las anteriores publicaciones ahí mencionadas).

El residuo sulfúrico final (lo mínimo posible, sin llegar a seco: 0,1-0,2 ml) (*)), podrá a veces, presentar el color violado correspondiente al iridio, pero con posible confusión, particularmente con manganeso: véase « Notas complementarias ».

Agregar a este residuo gotas de agua y de ácidos clorhídrico, nítrico y perclórico, hervir suavemente 1-2 min y, luego, continuar calentando, permitiendo el reflujo de los vapores de ácido percló-

(*) O algo más si hay exceso de sulfato, para el caso de una previa disgregación térmica.

rico condensados en las paredes del tubo; al final se tendrá un residuo con poco, o sin perclórico (a juzgar por el volumen). En este residuo oxidado, también podrá, a veces, reconocerse al iridio.

El tratamiento debe realizarse enérgicamente, y se repetirá si se sospecha la presencia de iridio, rodio, platino, oro, que pueden haber precipitado en la segunda destilación; si aparece un insoluble coagulado, se desmenuzará con varilla (probable cloruro o bromuro argéntico). En todo caso, el llevar el calentamiento hasta la ebullición del ácido sulfúrico residual, será ventajoso; pero se cuidará no producir recalentamiento de los bordes del residuo.

Agregar al residuo 0,5-1 ml de ácido clorhídrico (6 M) y una pequeña gota de bromo puro; calentar suavemente, ca. 1 min., y luego hervir, hasta reducir el volumen a pocas décimas de ml. Si a pesar de la ebullición persiste un insoluble (salvo el caso de que el mismo ácido clorhídrico lo haya producido, p. ej., precipitación de cloruro de plata), convendrá repetir el tratamiento. Luego, agregar al residuo indicado 1-1,5 ml de ácido clorhídrico (6 M), una gotita de bromo y, en frío, proceder a las extracciones con éter.

Concentrar el líquido acuoso-ácido, después de la anterior operación; rediluir, agregar poco bromo y exceso de yoduro; extraer con acetato de etilo, de acuerdo con lo ya conocido (*). Como información complementaria se agregará que, habiendo apreciable insoluble, será ventajoso, si se trata de yoduros extraíbles por el acetato de etilo, centrifugar y agregar al sedimento gotas de agua, otras de ácido clorhídrico (6 M) y de la solución de yoduro, entibiar, diluir a ca. 1 ml, y extraer de nuevo con el éster.

Interesa que las extracciones y destilaciones eliminen prácticamnete todo (salvo, en todo caso, unos μg): el osmio, rutenio, selenio, mercurio, oro, teluro, paladio y platino. Es conveniente, entonces, realizar las separaciones previas con las repeticiones necesarias; máxime que no hay pérdidas de rodio o iridio por volatilización; y poca coextracción al éter o al acetato de etilo. En todo caso se puede recuperar parte de aquellos elementos, si se lavan los extractos etéreos con cerca 1/5 de su volumen de ácido clorhídrico (6 M), y los de acetato con 1/5 de su volumen de una solución de ácido clorhídrico (2M), conteniendo yoduro (en concentración 0,2-0,3 M). Los líquidos de los lavados se someten a nueva extracción con poco éter o acetato de etilo, respectivamente; con esto, se recupera lo que corresponde de cada grupo analítico.

La solución acuoso-yodurada, después de las extracciones, debe someterse a la eliminación del yodo: evaporar y agregar gotas de ácido nítrico; continuar el calentamiento hasta abundantes vapo-

res sulfúricos, agregando también unas gotas de ácido perclórico, para acelerar la oxidación de materia orgánica y compuestos minerales. Al final, continuar la evaporación del ácido sulfúrico hasta su eliminación casi total, pero evitando recalentamientos; y esto se consigue por calentamiento alternativo, con movimiento continuo del tubo y, sobre todo, con persistente soplado dentro del tubo aun después de retirado de la llama, y hasta casi cesación de vapores blancos. Habiendo, ahora, sulfato alcalino en exceso (correspondiente al yoduro antes empleado) se considerará llegado al punto final cuando, para igualdad de calentamiento y soplado, comienza a ser débil la eliminación de vapores blancos; en tal forma no hay riesgo de exagerar el tratamiento, a la vez que se asegura la eliminación del yodato.

Agregar a este residuo ca. 1 ml de ácido clorhídrico (6 M), y hervir suavemente para disolver todo lo posible; podrá convenir agregar algo más de ácido y continuar calentando. Centrifugar si hay un insoluble (excepto una débil opalescencia); trasvasar el líquido, y agregarle el que proviene de lavar el sedimento con unas décimas de ml del indicado ácido. Diluir esta solución para obtener una acidez clorhídrica menor (2-3 molar).

El insoluble debe someterse a un ataque alcalino para disolver o peptizar y, así, recuperar buena parte de elementos adsorbidos (rodio, iridio y algunos otros de los grupos anteriores: hervirlo con 0,5 ml de solución de hidróxido sódico (5 M), y unos centigramos de peróxido sódico; repetir el tratamiento, si se considera conveniente.

Agregar al resto alcalino, ácido clorídrico hasta acidez y, luego, un volumen igual al del líquido presente, de ácido concentrado; el volumen final será de 1-2 ml. Someter ese líquido (con posible insoluble, incluso cloruro sódico), en frío, a las extracciones etéreas, en presencia de un poco de bromo. El éter podrá agregarse a los de la primitiva extracción, si se trata de un análisis general. Estas extracciones etéreas serán innecesarias si el primer tratamiento de la sistemática fué correcto.

El líquido acuoso-ácido resultante de las anteriores extracciones se destina al tratamiento con cloruro estañoso, tal como se indicará para la solución principal; pero, si se trata de un un análisis general, sólo se aprovechará la mitad, destinando la otra, para las extracciones con yoduro-acetato de etilo, lo que permitirá recuperar, en esos extractos, a los elementos que corresponden a ese grupo. No convendría agregar yoduro a la solución destinada al tratamiento con cloruro estañoso, puesto que, después, se debería de nuevo eliminar yodo, con la consiguiente recoprecipitación de iridio y rodio; y, por otra parte, si, anticipadamente, se eliminó debidamente platino y paladio, sería innecesario el nuevo tratamiento.

Agregar a la solución principal, de acuerdo con lo ya indicado, (a la que podrá incorporarse la que resultó del ataque alcalino del insoluble; pero ajustada a una acidez 2-3 molar; salvo el caso que se prefiera tratar a ésta independiente y paralelamente), una pequeña gota de solución de cloruro estañoso (40 %), a temperatura ambiente, y en seguida agitar con 0,5 ml de acetato de etilo, Si éste presenta algún color superior a débil amarillo, se lo extrae, y se investiga platino (9), repitiendo, si es necesario, el tratamiento anterior hasta reacción que indique pocos µg de ese elemento (*).

Aun operando con varios mg de platino en la muestra analizada, si las extracciones con yoduro fueron correctas, apenas si persistirán pocos µg. En caso contrario, serán suficientes uno o dos tratamientos con el cloruro estañoso y acetato de etilo, para obtener su eliminación completa,o casi. En estas operaciones, realizadas rápidamente, no llega a perderse una proporción significativa de rodio; por otra parte si la solución contiene mg de este elemento, el acetato de etilo tendrá también débil color amarillo (aparte de otros que pueden dar ese tono: véase « Notas complementarias ») y todo esto obliga a la investigación de platino en el solvente, a fin de no repetir innecesariamente las extracciones. (Una opalescencia que aparezca en la fase acuosa — pocos µg de oro, selenio, teluro o mercurio — siendo débil, no tendrá importancia).

Hervir la solución acuosa purificada, hasta reducirla a 0,5 ml; agregar 1 ml de ácido clorhídrico concentrado y 0,2 g de cloruro estañoso, sólido (o lo equivalente de solución) y hervir hasta reducir a 0,2-0,3 ml; agregar 0,5 ml del indicado ácido y repetir la ebullición y concentración hasta casi sequedad (en total todo esto durará 4-6 min; mayor tiempo no perjudica). Agregar al residuo 1-1,5 ml de ácido clorhídrico (3 M), calentar si hay un insoluble, luego, en frío, agitar con unos dos volúmenes de acetato de etilo, y extraerlo (**), libre de fase acuosa y de interfase. Lavar el acetato con $^1/_5$ de su volumen de ácido clorhídrico (3 M), y así

(*) Un ensayo abreviado para platino consiste en evaporar el acetato de etilo; agregar al residuo gotas de ácido nítrico y 0,2 ml de ácido sulfúrico (concentrados); calentar hasta vapores sulfúricos (agregar más nítrico y de nuevo calentar, si hay restos de carbonización). Agregar al residuo tibio 0,2-0,3 ml de ácido fórmico (concentrado), y hervir hasta desprendimiento de vapores sulfúricos, con lo cual aparecerá opalescencia negra, si hay platino (el paladio también la produce, pero va desapareciendo al continuar la ebullición del ácido), o roja, de oro. La perceptibilidad mejora, si el residuo ácido se diluye y se agita con acetato de etilo, observando la interfase.

(**) Si la fase acuosa ha disminuído a menos de $^3/_4$ del volumen original (exceso de acidez y/o sal estañosa), agregar pocas gotas de agua y volver a agitar.

queda listo, para la identificación de rodio e iridio. La fase acuosa principal se reserva para repetir el tratamiento con más cloruro estañoso, si en el acetato anterior no aparece reacción de iridio.

En el acetato de etilo, directamente, puede comenzarse con la investigación del rodio, y, a continuación, proceder para la del iridio; pero más conveniente resultará operar a la inversa, ya que en este supuesto se realizará la eliminación del exceso de estaño, que algo molesta en la investigación de ambos elementos.

Tratamiento del acetato. Identificación del iridio. — Evaporar el acetato de etilo, hasta sequedad; agregar gotas de ácidos nítrico y perclórico, y 0,2 a 0,3 ml de ácido sulfúrico concentrado; calentar hasta neto desprendimiento de vapores blancos de ácido perclórico. En el curso de este calentamiento puede ya aparecer color azulado o violado, para cantidades de iridio superiores a los límites que se indicarán; pero mejor grado de perceptibilidad se obtendrá (en ausencia de exceso de rodio), al observar el residuo sulfúrico (con poco perclórico), después del enfriamiento. Y mejora la sensibilidad, dos o tres veces ,si se procede a eliminar el exceso de sulfato de estaño presente, para lo cual: agregar al residuo anterior, 0,5 ml de la mezcla de ácidos clorhídrico y bromhídrico (*), calentar primero suavemente, y, luego, hasta fuerte desprendimiento de vapores de sulfúrico, con soplado y calentando también las partes superiores del tubo; a continuación, en tibio, agregar 1-2 gotas de ácido nítrico (descomposición de restos de bromuro) y 0,1 ml de ácido perclórico conc.; hervir hasta unos segundos después de la aparición de vapores de ácido perclórico y terminar con un soplado para eliminar la mayor parte de ese ácido. En frío se notará color violado o hasta rojizo violado (ausencia de rodio en exceso y de restos de manganeso), aun perceptible con 2,5 a 4,5 µg de iridio en la muestra analizada. En caliente la perceptibilidad es menor y, además, podrá aparecer color amarillo, que luego desaparece (debido a óxidos del cloro, provenientes de la parcial descomposición del ácido perclórico). La interpretación definitiva exige algunas aclaraciones:

(*) En presencia de algo de molibdato el ácido bromhídrico dará rojizo (reducción), que, luego, desaparece en la oxidación final.

Un excesivo calentamiento hasta después de la eliminación del ácido perclórico, así como la presencia de exceso residual de este ácido, pueden empeorar ligeramente la sensibilidad. Se recomienda, así, en caso de reacción negativa, agregar una gota más de perclórico (caso de sospechar en el primer supuesto indicado), y volver a calentar; o en el segundo supuesto, repetir el calentamiento del primer residuo.

Un neto color amarillo del residuo, en frío, puede indicar rodio (naranjado en caliente); lo cual, sin afectar mayormente la sensibilidad de la reacción del iridio, significa la posibilidad de cubrir el color debido a éste (por ejemplo, 100 µg de rodio ya molestan para observar 1-2 µg de iridio).

En general, no habiendo exceso de iridio pero sí de rodio, se podrá notar en la solución, al hervir con cloruro estañoso, color rojo, que aumenta al enfriar. Tal situación obligará a la separación por el plomo.

La reacción del iridio conserva casi igual sensibilidad si el residuo final se diluye con no más de dos volúmenes de agua, y esto conviene aplicarlo, cuando no aparece reacción positiva, porque, particularmente en el caso de restos de vanadio presente (débil amarillo), aparecerá el iridio (en cantidades dentro de los límites indicados), recién después de la dilución.

También puede aparecer débil amarillo, particularmente en los casos de presencia de restos de oro, platino, paladio y cromo (*). La dilución con agua puede convenir, pero no tan favorablemente como en el caso del vanadio; de ahí, la conveniencia de operar de acuerdo con los detalles previos expuestos anteriormente, y, en particular, para los casos de operar con muestras donde predominan esos elementos. Con el oro se ha notado mayor perjuicio, en cuanto a empeoramiento de sensibilidad. Respecto del cromo, puede llegar a dar, al residuo sulfúrico perclórico final, un poco de insoluble amarillento verdoso, debido al sulfato formado en el curso de la operación destinada a eliminar estaño (con ácido bromhídrico), el cual solamente se reoxida, por ulterior calentamiento con ácido perclórico. En tal supuesto, convendrá una centrifugación, para observar el color del líquido; aunque en el caso anormal de insoluble apreciable, éste tendrá coprecipitada una fracción del iridio (y del rodio).

Finalmente, trabajando con muestra donde predomina el manganeso, es probable la persistencia de una ínfima cantidad de este elemento en el acetato de etilo de la extracción, y a pesar del lavado. Ello producirá en el residuo perclórico-sulfúrico un débil tono violado parecido al del iridio (correspondiendo a 1-2 µg de éste), siendo ello la única causa de posible confusión, ya que todas las demás sólo pueden conducir a empeoramiento de sensibilidad. La duda se resuelve, con poco afectarse la sensibilidad, agregando al líquido, después de la dilución, una gota de solución de ácido clorhídrico (molar) e hirviendo unos 2-3 seg: el color debido al manganeso (III) desaparece, persistiendo casi inalterado el del iridio.

(*) El residuo ácido, antes del tratamiento con ácido bromhídrico, puede aparecer también algo amarillo en presencia de restos de niobio. Esto no se produce después de la eliminación del estaño.

CONFIRMACIÓN DEL IRIDIO PARA EL CASO DE DUDAS (ausencia de exceso de rodio). — Esto sólo sería necesario para el caso de muestras con alto contenido en manganeso (compuestos o aleaciones de este elemento), pero, a la vez, temiéndose alguna imperfección en la separación por el cloruro estañoso-acetato de etilo, o para cualquier situación dudosa.

La confirmación consiste en evaporar el líquido sulfúrico resultante de la primera reacción del iridio, hasta la eliminación casi completa del ácido. El residuo casi seco, se someterá a la repetición de la operación con cloruro estañoso, y la extracción con el éster, etc.

Esta operación significa un pequeño empeoramiento en el límite de perceptibilidad para iridio.

IDENTIFICACIÓN DEL IRIDIO EN PRESENCIA DE EXCESO DE RODIO (SEPARACIÓN POR EL PLOMO). — Se operará con el residuo ácido que resulta de la investigación anteriormente descrita; a ese residuo ácido, libre de estaño en exceso, también se llegará en el supuesto de que, anticipadamente, se sepa que hay exceso de rodio. Ese residuo se evaporará hasta un volumen de 0,1 ml o poco menos, ya que la ausencia de gran exceso de ácido sulfúrico, acelerará la precipitación total del rodio.

Esta separación por el plomo también es necesaria para la identificación del rodio cuando existe un exceso de iridio (algunas centenas de μg presentes).

Agregar al residuo indicado 1-1,5 ml de ácido clorhídrico (3 M) y un fragmento de 1-2 cm^2 de lámina de plomo metálico; hervir unos 2-3 min; si es necesario, agregar una nueva lámina y continuar la ebullición, observando si hay al principio ennegrecimiento, lo que indicará si corresponde continuar el calentamiento para asegurar la total precipitación del rodio (junto con restos de otros elementos nobles); agregar algo más de ácido diluido, si se produce exceso de evaporación y mucha precipitación de sales de plomo. Trasvasar el líquido caliente a otro tubo, y lavar con gotas de agua caliente, al plomo, para disolver las sales, y arrastrar posibles partículas de metales precipitados, reuniendo esto al líquido principal. Calentar éste (si es necesario disolver las sales, agregar gotas de agua y de ácido). Caso de no observarse partículas sedimentables, agregar una gota de solución de cloruro bárico (0,1 M), agitar y centrifugar en caliente; trasvasar el líquido (reservar para el iridio), lavar el precipitado con algunos ml de agua caliente conteniendo dos o tres gotas de ácido clorhídrico concentrado, centrifu-

gar y despreciar el líquido. Este precipitado, así como el plomo, se destinarán a la identificación del rodio.

Enfriar el líquido destinado a iridio y centrifugar si se separan sales de plomo (color blanco, si no ha quedado en suspensión algo de metal precipitado); evaporar la solución límpida y agregar al residuo, gotas de ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico y 0,2 ml de ácido sulfúrico (concentrados); continuar el calentamiento, considerando los detalles anteriormente expuestos.

Se tendrá en cuenta que aquí no habrá inconvenientes, en cuanto a platino, oro, etc. (precipitados por el plomo). En cambio, persisten los posibles inconvenientes debidos a las demás impurezas, lo que puede aconsejar la aplicación de la confirmación que fué indicada. El sulfato de plomo, que aparece depositado al final de la reacción, no afecta apreciablemente; en todo caso por centrifugación, se podrá observar mejor el color del líquido.

Identificación del rodio. — De acuerdo con todo lo expuesto, este elemento puede ser investigado, ya sea: 1) en una parte del acetato de etilo (o todo) que proviene de la extracción después del tratamiento con cloruro estañoso; 2) a continuación de la identificación del iridio, operando con el residuo perclórico-sulfúrico; y, 3) en el precipitado obtenido por la acción del plomo. Los dos primeros no sirven si hay exceso de iridio.

1) Evaporar el acetato (lavado) que le ha sido destinado, en presencia de 1 ml de ácido clorhídrico (3 M); agregar, en caliente, al resto acuoso, 1 gota de solución de yoduro (2 M) y agitar unos segundos; luego, en tibio o frío, agitar con 0,2-0,3 ml de alcohol amílico, para observar en este solvente el color rojo (o naranjado), indicación de rodio. Débil amarillo o incoloro significa ausencia, dentro de los límites inherentes al método.

El tono tiende más al anaranjado, cuanto mayor cantidad de cloruros de estaño hayan sido extraídos por el acetato de etilo (de los cuales sólo una parte se eliminan al lavar ese extracto). La observación debe hacerse en seguida después de la agitación con el alcohol amílico, ya que al minuto, o menos, comienza a notarse la acción del oxígeno del aire sobre el complejo solvatado de estaño (menos intensa que en el caso de que se operase con acetato de etilo en esta parte final), apareciendo color amarillo que intensifica hasta el naranjado, con disminución del color debido a rodio. No habiendo exceso anormal de estaño, pueden no producirse dudas y, además, si después de poco tiempo se manifiesta la indicada oxidación será posible, por agitación suave del sistema, regenerar el color original que el complejo de rodio produce en el alcohol.

En presencia de restos de paladio, el alcohol amílico aparecerá con color oscuro; pero por decantación se separará, a la interfase, película oscura o negra, dejando ver en la capa superior límpida, la reacción del rodio. Algunas decenas de µg de platino, que pueden dar hasta algo anaranjado al acetato de etilo, antes del agregado de yoduro, pasará, al final, a amarillo.

Después del reconocimiento del rodio, el líquido total puede agregarse al resto del acetato de etilo original, para continuar con el todo, para la investigación del iridio.

El grado de perceptibilidad para rodio, referido a la muestra analizada, depende de la fracción de acetato que se utilice. Por otra parte, es posible operar sobre el total, y, entonces, la situación es en principio igual a la del método 2), aunque la mayor cantidad de sal de estaño puede molestar.

2) Diluir el residuo sulfúrico-perclórico de la investigación de iridio, con 1-1,5 ml de ácido clorhídrico (6 M), agregar 0,1 a 0,2 g de cloruro estañoso sólido (o lo equivalente de solución), y hervir unos dos min (o más). Diluir con un volumen igual de agua (color rojo, primer indicio de rodio), y agitar con 0,2-0,3 ml de alcohol amílico. Extraer este solvente, someterlo a un lavado con 0,5 ml de ácido clorhídrico (3 M); reextraerlo, agregarle 1 ml de ácido clorhídrico (3 M), 1 gota de la solución de yoduro (2 M) y calentar hasta casi ebullición (no calentar la parte del tubo que corresponde al alcohol para evitar su inicial carbonización), agitando enérgicamente: dentro de unos 20-30 seg se podrá notar la aparición del color debido al rodio, en el alcohol superior, perceptible con 0,6 a 1,5 µg de rodio en la muestra analizada.

Se tendrán en cuenta las observaciones indicadas para el método 1). En todo caso, actualmente se obtendrán tonos rojos más puros, debido a la menor cantidad de estaño presente; y también serán menos acentuados los cambios debidos a la oxidación. En caso de reacción negativa (alcohol débil amarillo o incoloro) convendrá agregar 1 gota de la solución de cloruro estañoso, y repetir el calentamiento y agitación.

El alcohol amílico proveniente de la extracción, después del calentamiento con cloruro estañoso aparecerá con color amarillo si hay rodio, pero con menor sensibilidad de lo que corresponde a la reacción con yoduro; y no suficientemente específico.

3) Se opera, aquí, con el precipitado de rodio elemental (y quizá restos de otros), en parte depositado sobre el plomo, y en parte desprendido, y con el posible sulfato bárico: agregar, al conjunto, 1 ml de agua, 0,2 ml de ácido clorhídrico y 0,2 ml de ácido nítrico (concentrados); hervir unos 30 seg para disolver el negro adherido

al plomo; retirar este metal y continuar calentando hasta sequedad o casi; agregar gotas de ácido clorhídrico y repetir la evaporación hasta sequedad (no sobrecalentar). Finalmente, agregar el ácido clorhídrico y el cloruro estañoso, continuando como en el método 2).

El cloruro de plomo no afecta en las operaciones anteriores. El rodio adherido al plomo, se disuelve fácilmente por el agua regia diluída, pero no así el rodio depositado en la sal de plomo y, en parte, adsorbido por ella (y algo menos al sulfato bárico). Sin embargo, la ebullición con agua regia ha de disolver proporcionalmente lo suficiente como para obtener datos satisfactorios. Si interesa la disolución total, será necesario separar el precipitado, y tratarlo por agua regia y gotas de ácidos perclórico y sulfúrico, calentando hasta la ebullición, o casi, del ácido sulfúrico residual.

Los límites de perceptibilidad por este método son casi iguales a los del 2), puesto que la precipitación por el plomo es de alta eficiencia.

NOTAS COMPLEMENTARIAS

Destilaciones. — En publicaciones anteriores ya se han dado las correspondientes indicaciones. Aquí podrá agregarse que la apariencia del color que tiene el residuo de la primera destilación, con ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico y sulfúrico, puede dar algunas indicaciones. Se tiene así la posibilidad de ver el color violado o rojizo-violado que corresponden a 2-3 μg de iridio, salvo el caso de exceso de los siguientes elementos, que dan residuos coloreados: cobre (verdoso); cobalto (rosa-violado); vanadio (rojo); uranilo (amarillo, a veces ligeramente verde por reducción); níquel (amarillo); oro (marrón); wolfram (amarillo, a veces verdoso); cromo (amarillento, o marrón, o verdoso, según la cantidad de sulfato formado y la parcial oxidación a cromato que pueda experimentar por el ácido perclórico); manganeso (fuerte violado oscuro, o azulado); fosfomolibdato (amarillo); rodio (amarillo); paladio (naranjado o rojo); platino (amarillo o naranjado); cerio (rojo o naranja); neodimio (rosa o rojo violado); otras tierras raras (algo amarillo).

Algunos de los mencionados, que dan color amarillo, pueden permitir observar el color debido al iridio (fosfomolibdato, wolfram, lantanio, praseodinio, etc.), aunque con menor sensibilidad. Por otra parte, los elementos que dan residuo blanco (o casi) pueden disminuir también algo la sensibilidad (teluro, hierro, titanio, sulfatos de alcalino térreos). A la vez, cantidades algo mayores de iridio podrán notarse, a pesar de las coloraciones indicadas, excepto el caso del manganeso (III) que producirá confusión.

En el tratamiento con ácidos clorhídrico y bromhídrico, para la segunda destilación, aparecerán precipitados rojos, más o menos oscuros (a más de algo de bromo elemental), con los metales nobles, manganeso, etc.; aparte de la reducción de cerio, vanadio, wolfram, molibdeno, etc. En el residuo de la destilación el aspecto variará según que haya quedado o no un resto de perclórico de la primera destilación; pues, en el primer caso, ese ácido producirá reoxidaciones de aquellos elementos que fueron reducidos por la mezcla de ácidos halogenados. Particularmente, para el caso de rodio e iridio, el ácido bromhídrico los precipitará, en forma casi completa al llegar a la temperatura próxima a la de ebullición del ácido sulfúrico; el precipitado continúa insoluble en el sulfúrico a ebullición, pero si hay perclórico presente, éste provoca su redisolución paulatina. Ese precipitado contiene sulfato y bromuro, tal como lo indica el ensayo de la solución que resulta de atacarlo con hidróxido sódico (y peróxido), lo cual da un insoluble coloidal azulado, soluble en ácido clorhídrico (azul). El precipitado del iridio es insoluble en agua regia; el del rodio es soluble en ácido clorhídrico. Ambos precipitados tienen gran poder coprecipitante recíproco.

Al final, en consecuencia, el residuo de esta destilación, en todo caso después del tratamiento oxidante a que se lo somete para disolver todo lo posible, tendrá las características ya indicadas para el residuo de la primera destilación, puesto que los seis elementos que se han eliminado no dejan en la primera destilación residuo coloreado. En cuanto al sulfato de cromo, apenas se atacará por el ácido perclórico.

Por último, después de hervir con ácido clorhídrico (*) el residuo anterior, podrá persistir un insoluble, debido a sulfatos (cromo, plomo, alcalino-térreos; el sulfato-bromuro de iridio, de haber persistido inatacado en el tratamiento perclórico, también seguiría insoluble,, pero no así el de rodio); ácidos (silícico, molíbdico, túngstico, tantálico; el nióbico es parcialmente soluble); algunos fosfatos (titanio, zirconio, torio). Algunos sulfatos complejos formados debido a la eliminación casi total del ácido sulfúrico, serán casi insolubles en el ácido clorhídrico (titanio, níquel, teluro, cerio y otras tierras raras); y también puede persistir algo de bromuro-cloruro de plata; y de oro y platino si el ataque oxidante ha sido incompleto. De estos últimos, el oro puede llegar a disolverse en la extracción etérea, en presencia de bromo; y análo-

(*) Esto producirá la reducción y decoloración de los compuestos oxidados de iridio y manganeso.

gamente para platino y plata, al realizar las extracciones con acetato de etilo-yodo-yoduro, máxime si se calienta ligeramente. Estos hechos aconsejan realizar esas extracciones sin previa separación de un insoluble existente en la solución, ya que así, aparte de lo dicho, se produce, para los yoduros extraíbles, una parcial «desorpción» de lo que podría estar coprecipitado.

Tratamiento del líquido acuoso después de la extracción de los yoduros. — Es necesario la eliminación casi completa del ión yodo, debido a que actúa desfavorablemente en el proceso siguiente de reducción con cloruro estañoso, para rodio e iridio Se ensayó la eliminación por medio del bromo, que permite un resultado aceptable, excepto para el caso de presencia de exceso de rodio, cuyo yoduro, bastante estable, se descompone con dificultad por el bromo.

El procedimiento consiste en agregar a la solución, después de hervir para eliminar el acetato de etilo (con lo que puede aparecer el precipitado de yoduro de rodio) pequeñas cantidades de bromo, hirviendo cada vez, para eliminar el yodo elemental que se produce; al final cuando un nuevo agregado no produce más reacción, se agrega una gota de solución diluida (1-2 %) de sulfito sódico: si aparece yodo elemental (resultado de la reacción entre yoduro — producido por la parcial reducción del yodato que podría haberse formado con un exceso de bromo — y el posible exceso de yodato presente), se lo elimina por ebullición; repitiendo, luego, el agregado de sulfito y la ebullición, hasta no más aparición de yodo elemental, se tendrá así eliminado el yodo que contenía la solución, hasta un límite tolerable. Todo es cuestión de emplear pequeñas porciones sucesivas de sulfito, ya que de otra manera un exceso inicial transformaría en yoduro a todo el yodato producido por el exceso de bromo; y esto exigiría recomenzar con el agregado de pequeñas cantidades de bromo, repitiendo, después, el tratamiento con sulfito. El procedimiento es algo largo y, aparte del caso de presencia de rodio, es molesto si la solución tiene color que impida ver fácilmente la aparición de yodo elemental en las etapas mencionadas. Situación análoga, si en lugar de sulfito se emplea una solución diluída de yoduro para que actúe con el yodato.

Otro método ensayado ha consistido en agregar a la solución, libre de acetato de etilo, solución de cloruro mercúrico (molar), hasta aparición del precipitado rojo de su yoduro; luego se extrae con acetato de etilo, al cual pasa con alta eficiencia, tanto el yoduro como el mercuri-tetrayoduro. El método se funda en que cuando aparece el precipitado del yoduro, todo el ion yoduro que había en la solución está combinado con el mercurio, en forma del complejo tetrayoduro; y en tal forma, por el acetato de etilo, se consigue la eliminación completa. El inconveniente, también aquí, reside en que si hay yoduro de rodio habría que agregar mayor exceso de mercurio, para desplazar al yodo combinado con el rodio, y esto podría significar llegar a tener cloruro mercúrico, que es menos fácilmente extraible por el solvente orgánico.

En consecuencia, se ha preferido eliminar el yoduro por el tratamiento con ácidos, lo cual apenas si dejará algo de yodato, si aquella operación se realiza con suficiente energía. El residuo debe someterse a evaporación para eliminar casi todo el ácido sulfúrico, pues en caso contrario la reducción del iridio, por el cloruro estañoso, sería incompleta. En este residuo (pero mejor antes de extremar la eliminación del sulfúrico) podrá observarse el iridio en un mayor número de casos, puesto que ya fueron eliminados cobre, oro, platino, paladio, elementos que anteriormente habrían producido color.

El residuo así obtenido se somete a ebullición con el ácido clorhídrico (6 M) (lo que produce algunas decoloraciones por reducción: iridio, manganeso, etc.); para, luego, separar por centrifugación (la filtración por papel puede producir adsorción) cualquier insoluble, el cual debe someterse al ataque alcalino, para disolverlo o peptizarlo, con lo cual se recuperará todo o una buena porción del iridio o rodio (u otros elementos, para el caso de un análisis general) adsorbidos. En casos de dudas podrá ser necesaria la fusión del insoluble y hasta una evaporación fluorhídrica, si hay exceso de ácido silícico; pero con fines cualitativos, y dentro de los límites de apreciación indicados en este trabajo, el ataque acuoso alcalino es suficiente.

Al acidificar posteriormente ese líquido alcalino, se produce la precipitación de ácidos silícicos, túngstico, etc., pero con suficiente estado de dispersión como para que iridio y rodio (y otros) lleguen a ser más fácilmente atacados en el tratamiento reductor posterior. En cambio, cuando se trata del insoluble que resulta de la evaporación sulfúrica, su estado de condensación mantiene sólidamente fijados a los elementos coprecipitados y, así, menos accesibles a la ulterior acción de los reactivos. Con todo, se ha notado algo de nueva coprecipitación, al acidificar el líquido alcalino de la disgregación, en el caso del niobio y silícico, y algo menos con otros precipitados.

Se tendrá en cuenta que, habiendo coprecipitación, puede no haber aproximada proporcionalidad entre la intensidad de las reacciones de identificación y la cantidad de elemento originariamente presente. Y esto se aplica más para el caso de iridio que es de más fácil arrastre que el rodio.

Posible extracción de tiocianatos solubles en acetato de etilo. — Algunos tiocianatos (particularmente de vanadio, cobalto, uranilo, titanio y zinc) pueden ser extraídos a continuación de la extracción de los yoduros; siendo que ello ha permitido al autor (de acuerdo con publicaciones anteriores) la separación de esos elementos y su identificación. En tal supuesto, la inves-

tigación de rodio e iridio sería posterior a la separación de ese grupo de los tiocianatos.

Los ensayos realizados en este sentido confirman tal posibilidad, en base al hecho de que rodio e iridio no pasan apreciablemente al acetato de etilo, en presencia de exceso de tiocianato. Esto permite, por una parte, la investigación de esos elementos en un ambiente menos complejo; pero por la otra, tal alternativa significa una cierta, aunque no elevada, coextracción, cuando hay un gran exceso de los elementos extraibles. También se requiere, después de la eliminación de los tiocianatos, continuar con el lavado de la fase acuosa restante, con el acetato de etilo, en medio netamente ácido, para eliminar la mayor parte del tiocianato; pues, en caso contrario, el residuo sulfúrico oxidado, que resultaría de esa fase acuosa (para eliminar yoduro) podría contener tanto sulfato de amonio que la extracción del iridio, por la acción del cloruro estañoso-acetato de etilo, sería deficiente.

Reacción con el cloruro estañoso.— Para el rodio y el iridio, este reactivo constituye un excelente medio de transformación en sus cloruros de valencia mínima (probablemente I), con la consiguiente ventaja de la extracción por el acetato de etilo, o alcohol amílico, o éter. En tal forma, se consigue separar casi exclusivamente aquellos elementos de los otros que pueden existir en una solución que previamente fué sometida a destilaciones y extracciones. El éter acusa menor eficiencia (sobre todo respecto del iridio), para la extracción; y el alcohol amílico, por ser de menor volatilidad resulta menos cómodo, en cuanto a la realización de las evaporaciones que deberán aplicarse al extracto.

El coeficiente de extracción para el cloruro de rodio, al acetato de etilo, es de algo más del 90 %, mientras que para el de iridio es de alrededor de 60-70 %, o poco superior. Estos valores aproximados indican, para el segundo caso, una relativamente baja eficiencia, que se compensa en parte, con el empleo de mayor volumen del solvente orgánico, de extracción. Por otra parte, debe tenerse en cuenta que la condición previa operatoria reside en la transformación de aquellos elementos en los indicados respectivos cloruros, lo cual exige, particularmente para el iridio, un calentamiento suficientemente prolongado con exceso de la sal estañosa, y elevada concentración en ácido clorhídrico. Además, partiendo de los cloruros de valencia mayor (III y IV), de ambos elementos, la transformación es más fácil que si se opera con los sulfatos, tal como resultan de un tratamiento previo con ácido sulfúrico en caliente; y esto afecta más al caso del iridio (incluso si se trata del compuesto azul oxidado), acentuándose el inconveniente a mayor exceso de ion sulfato, presente (ya sea del ácido o de sulfatos). Cantidades moderadas de ácido per-

clórico no afectan, pero sí lo hace el yoduro (*). La presencia de algunos oxidantes (nitrato, vanadato, cromato, etc.), también produce algún retardo.

La reducción de rodio e iridio parece transcurrir en etapas sucesivas de menor valencia; y, para el rodio, no sería probable la producción, en primer término, del elemento libre, que luego se iría disolviendo, opinión ésta, que aparece publicada. En efecto, si se efectúa el tratamiento, con baja acidez y/o baja concentración en cloruro estañoso, aparece color amarillo, el cual podrá, en frío, pasar a rojo o naranjado; mientras que el color rojo sólo resulta si el tratamiento es más enérgico; y siempre con intensificación al enfriar. En cualquier caso, se observa solución límpida, dentro de moderadas concentraciones de rodio iniciales.

Para el iridio, con mucho menor sensibilidad, el color amarillo pasará, a medida que se prolonga la ebullición (en solución de alta acidez y concentración en reductor), a naranjado, pudiendo adquirir tonos rojos algo pardos, si aquél se encuentra en cantidades mayores (mg). Al enfriar, el color no aumenta; y más bien aclara algo. Partiendo del compuesto azul, oxidado por el perclórico, el cloruro estañoso producirá en frío la atenuación de color, o decoloración, para luego dar, en caliente, los cambios indicados.

Con el empleo subsiguiente del acetato de etilo, se obtendrá color amarillo para el complejo solvatado del rodio en el solvente orgánico, cualquiera que sea la concentración inicial (dentro de varios mg); y en el caso del iridio, el color también será amarillo, pero hasta naranjado, para altas concentraciones. De acuerdo con el alto coeficiente de extracción que corresponde al rodio, su eliminación de la fase acuosa es fácil, siempre que por el tratamiento previo, se haya operado la reducción completa; en cambio, para el iridio, la mayor dificultad en su reducción se traduce en el hecho probable de que después de realizar una primera extracción con el acetato, aparezca la fase acuosa coloreada (naranjado-pardusco, para el caso de operar con algunos mg del elemento), y una segunda extracción apenas produzca una disminución de color. Serán necesarios nuevos calentamientos con más cloruro estañoso, y correspondientes extracciones, para poder conseguir la decoloración y eliminación del iridio de la fase acuosa. Desde luego, la mencionada persistencia de color, después de una nueva agitación con solvente en el primer tratamiento con reductor, indicaría que en esa etapa sólo se ha conseguido la reducción del iridio hasta una valencia superior a la que corresponde al cloruro extraible.

(*) Muy poco yoduro acelera algo la reducción del iridio; pero concentraciones superiores a 0,02-0,04 molar (en el líquido original), ya comienzan a influir negativamente, produciéndose ácido sulfhídrico, y hasta opalescencia de sulfuros, en el caso de ion sulfato presente.

Las condiciones de trabajo indicadas en el método, para la extracción de rodio o iridio juntos, derivan de las exigencias para el segundo. En rigor, para el caso exclusivo del rodio se requiere menor energía de acción; así, para el supuesto de partir de sulfato, y con concentraciones de rodio dentro del orden que corresponde al límite de perceptibilidad, se conseguirá una aceptable extracción, si se hierve 2-3 min, 1 ml de solución con una concentración inicial 4-6 molar en ácido y 0,5 a 1 molar en cloruro estañoso; para el caso del cloruro de rodio, ya es suficiente 2 molar en ácido y 0,2 molar en reductor. En todo caso un mayor exceso en las concentraciones servirá para favorecer el proceso, y será ventajoso para los casos en que se desee extraer de la fase acuosa altas cantidades de rodio. Desde el punto de vista de la identificación, en la etapa final, será suficiente operar en las condiciones indicadas en el método particular para rodio.

Otros cambios que pueden producirse en la solución, (para altas concentraciones del respectivo elemento), al realizar el tratamiento con el cloruro estañoso, son los siguientes: Uranilo, pasa a verde; cobalto, azul (por la alta acidez); vanadio, azul-verde a verde claro; titanio, violado o azulado (rojo vinoso, a menor acidez); cromo, verdoso; cerio, decolora; wolfram, precipitado azul; niobio, amarillo (soluble total o parcialmente); níquel, amarillo; lantanio (y algunas otras tierras raras), amarillo.

De los elementos que debieron ser eliminados previamente, en su mayor parte, decenas, hasta centenas de µg darán: molibdeno, amarillento pardusco, hasta rojizo oscuro; hierro, decolora; osmio, pardusco; rutenio, amarillo; oro, precipitado rojizo o azulado; teluro, precipitado negro; selenio, precipitado rojo; platino, amarillo, hasta anaranjado; paladio, amarillo, o pardusco verdoso oscuro, con opalescencia negra (variable, según calentamiento y acidez); mercurio, precipitado gris o negro; cobre, decolora. Aparte de esto, y debido a la alta acidez precipitan sales de sodio o potasio, a más del insoluble que previamente podría existir. El mercurio, selenio y teluro elementales coprecipitan un poco de iridio y rodio (el oro aun menos).

El acetato de etilo de la extracción, después de sometido al lavado (para eliminar parte de componentes extraños) sólo podrá tener color, aparte del que corresponde a rodio e iridio (y considerando que el platino — amarillo — ya fué eliminado (*): débil amarillo, debido a lantanio (producido al rato); amarillo, a naranjado pardusco, de paladio (**) (con película original interfasial, oscura); débil amarillo de rutenio y molibdeno. Respecto del titanio, enseguida después de la agitación con acetato, puede aparecer amarillo, transitorio (operando con bajas concentraciones de cloruro estañoso y ácido, en la reducción previa, se observaría débil rojo en el líquido acuoso — color del poco Ti (III) formado — pero que da neto amarillo pasajero, al agitar con el acetato); además, pocos µg de rodio catalizan la reducción del titanio en

(*) La eliminación por el método ya descrito (Wolbling [10]) asegura de por sí un acetato incoloro, en cuanto al platino se refiere.

(**) La fase acuosa persiste con mayor color.

estas condiciones. Algo de oro, que no da color al acetato, pasa un poco, a pesar de su precipitación en la fase acuosa.

A más de lo indicado, puede agregarse que al agregar acetato de etilo se obtendrá abundante precipitado verde claro, con uranilo en exceso; precipitado blanco, con niobio. Finalmente, en la interfase acuoso-acetato de etilo, se tendrá, aparte de la película correspondiente a paladio (ya mencionada), una parte del precipitado elemental de oro, teluro, selenio.

El acetato extrae una buena porción del cloruro estañoso.

Se deduce, entonces, que la extracción por el acetato de etilo permitirá un alto grado de purificación. El lavado del acetato es útil, particularmente para eliminar una parte de la pequeña porción disuelta, de oro, vanadio y cromo, los cuales afectan un poco en la identificación final del iridio. También se eliminará una parte del cloruro estañoso. En este lavado, con ácido clorhídrico cerca 3 molar, no hay pérdida apreciable de rodio, ya que el coeficiente de extracción al acetato es superior a 90 %; pero la habría a menor acidez. Con el iridio, la situación es menos ventajosa.

Reacción del rodio con cloruro estañoso-yoduro. — El yoduro, como reactivo complementario de la reacción del rodio con el cloruro estañoso, puede aplicarse en tres formas: 1) haciéndolo actuar simultáneamente; 2) agregándolo a la solución acuosa, después de la acción del reductor, y 3) agregándolo al solvente orgánico después de la extracción del producto de la reducción del rodio. El último ha sido el procedimiento considerado más conveniente, en cuanto a sensibilidad y especificidad.

La reacción entre el rodio (III), con el yoduro directamente, ha sido indicada por Sandell (5), produciéndose, en acidez clorhídrica, opalescencia perceptible a la dilución 1:100,000, después de calentar. Esta misma reacción aparece en el líquido que resulta después de la extracción de los yoduros, cuando se lo calienta; y se manifiesta, con exceso de rodio, en forma de precipitado casi negro, que apenas pasa a los solventes orgánicos. La reacción es de menor sensibilidad que aplicando el yoduro al rodio en valencia menor, tal como resulta después de la acción del cloruro estañoso.

En la acción de ambos reactivos juntos (método 1), en un ambiente de acidez clorhídrica 2-3 molar (pudiendo existir ácido sulfúrico en concentración hasta 2 molar), y concentraciones de cloruro estañoso y yoduro de 0,02-0,04 molar y 0,05 molar, respectivamente, por calentamiento a ebullición (en menor tiempo, si no hay sulfato), aparecerá color rojo, el cual es extraíble por acetato de etilo o alcohol amílico, con una sensibilidad aproximadamente igual a la del método 3) mencionado anteriormente. Un mayor exceso de estañoso disminuye algo la sensibilidad, pero no así el yoduro, dentro de cierto límite,

y no habiendo exceso del primero. En todo caso, concentraciones mayores de ion sulfato y de los otros, pueden conducir, en el curso del calentamiento a la apreciable reducción del primero, con desprendimiento de ácido sulfhídrico y hasta opalescencia amarilla de sulfuros de estaño (o sulfuro con yoduro). El yoduro favorece (probable inducción) la reducción del sulfato y también la del rodio (III), por la acción del cloruro estañoso; esto significa que el sistema reaccionante debe tener concentraciones adecuadas de reactivos para que la segunda reacción se desarrolle convenientemente, sin que la primera perjudique.

Además, si posteriormente se hace uso de un solvente de extracción, éste adquirirá tonos amarillos hasta anaranjados (que intensifican por el oxígeno del aire), si las condiciones de trabajo no han sido óptimas.

En el método 2), y actuando sólo el cloruro estañoso, en la primera etapa, se puede llevar el calentamiento hasta cualquier límite, lo que desde ya es una ventaja, máxime si hay sulfato, para asegurar la total reducción del rodio. Pero, el agregado posterior del yoduro a la solución acuosa puede traer inconvenientes si hay exceso de estañoso; y mayores, como en el método anterior, si se extrae, luego, con el solvente. En condiciones ventajosas la sensibilidad es aquí, también, igual a la del método 3).

El método 3), asegura las mejores condiciones, máxime si se emplea alcohol amílico, por cuanto el oxígeno ambiente actuará más lentamente sobre el complejo yodurado de estaño. Los detalles operatorios ya descritos en el método indican que hay suficiente elasticidad de trabajo en cuanto a concentración de ácido y de reductor, a más del tiempo de calentamiento; pero, en general, será preferible intensificar la acción ya que, sin perjuicios, se asegurará la más completa reducción. La sensibilidad llega hasta 0,2 μg de rodio, operando con 0,2-0,3 ml de alcohol amílico para extraer 1-2 ml del líquido ácido, después de la reducción, y con el agregado subsiguiente de yoduro, de acuerdo con el método aplicado en el sistema estudiado.

La reacción del compuesto oxidado de iridio. — Esta reacción puede producirse bajo la acción de diversos oxidantes, en presencia de ácido sulfúrico caliente. Con ácido nítrico o nitrato de amonio, se le atribuye la fórmula $IrO_2, n\,H_2O$ (8); pero de acuerdo con el procedimiento del ácido perclórico, el color violado o rojizo-violado (para pequeñas cantidades) que resulta al final, más probablemente sea un sulfato de iridio, de valencia mayor (IV). Es posible que el color azul que se observa (con menor sensibilidad) transitoriamente en el momento del calentamiento en que se tiene el desprendimiento de los primeros vapores de ácido perclórico, sea del compuesto mencionado. Además, si el tratamiento se realiza, aparte de los dos ácidos indicados, con ácido clorhídrico (y pudiendo haber, también, ácido nítrico) se observará (y también con menor grado de sensibilidad), color rojizo, debido al tetracloruro de iridio; el cual luego va transformándose en los compuestos de color azul o violado.

La sensibilidad de la reacción directa es de 0,6 μg de iridio, en un volu-

men final de 0,2-0,3 ml de residuo ácido; en cambio, si se pasa previamente por la etapa de reducción con cloruro estañoso, extracción con el acetato de etilo, y tratamientos subsiguientes, de acuerdo con el método estudiado, la perceptibilidad es de 1,2-1,5 μg de iridio. Estos valores pueden empeorar algo, si hay mayor cantidad de ion sulfato al realizar la reducción por el cloruro estañoso; y, recíprocamente, se podrá percibir 1 μg, y hasta poco menos, si se opera con cloruro de iridio y ausencia de ácido sulfúrico.

La separación de rodio e iridio por metales. — En primer término, la aplicación del plomo resulta muy ventajosa para la precipitación prácticamente total del rodio, aun con menos de 1 μg presente (y osmio, rutenio, platino, paladio, plata, cobre, bismuto, oro, selenio, teluro, mercurio, arsénico, antimonio), sin que se produzca pérdida apreciable de iridio; como que aun en el caso de varios mg de rodio, la coprecipitación de aquél apenas llega a pocas unidades por mil. Esto significa un buen medio para llegar a la identificación de ínfimas cantidades de uno de estos dos elementos, en presencia de varios miles de veces del otro.

El plomo puede emplearse después de la extracción de los cloruros reducidos por el cloruro estañoso (método expuesto); o si no directamente, operando con la solución que resulta después de la extracción de los yoduros, previa eliminación del yodo. Este último método presenta inconvenientes, en cuanto a la posible presencia en exceso de otras sustancias oxidantes (vanadato, cromato, molibdato, etc.), que pueden exigir una prolongada acción del plomo, y así una menor garantía de precipitación completa del rodio, aparte de que se incorporará a la solución una elevada cantidad de cloruro de plomo.

La precipitación del rodio por el plomo es menos efectiva en presencia de exceso de estaño (algunos centigramos afectan poco); de ahí que sea mejor aplicarlo después de su eliminación en forma de bromuro. Exceso de ácido sulfúrico retarda la operación, aunque aumentando la dilución y la concentración en ácido clorhídrico, se mejora el resultado. Así, una acidez sulfúrica hasta ca. 2 molar en ácido sulfúrico y una acidez clorhídrica 1,5 a 2 molar permiten, aun en el caso de la previa transformación del rodio al estado de sulfato, obtener en pocos minutos de ebullición, pero con suficiente plomo, la precipitación de varios mg de rodio. Cantidades moderadas de ácido perclórico, no molestan.

La precipitación del rodio es incompleta, si se trata del compuesto yodurado que resulta de aplicar la reacción del cloruro estañoso-yoduro; y también será más lenta si llegara a formarse una abundante precipitación de cloruro

de plomo, o si la acidez clorhídrica es mucho menor o mayor de la indicada. Acidez inferior puede aumentar, en el caso de gran exceso de iridio, la coprecipitación de éste. El ion yoduro afecta netamente.

El rodio puede precipitar adherido al plomo, lo que ennegrece su superficie, o si no despegarse y pasar en suspensión, para terminar en forma de partículas que, generalmente, decantan, pero no siempre. Por tal motivo, cuando no se percibe neto precipitado, se debe emplear el arrastre mecánico con sulfato bárico y, además, el tratamiento de la lámina de plomo, para evitar pérdidas del elemento. La disolución del rodio adherido al plomo, por acción del agua regia, es rápida, no así la del rodio conglomerado en partículas. Peor aun es el caso para el rodio elemental adsorbido a las sales de plomo precipitadas; lo cual exige evaporación perclórica-sulfúrica. No hay inconveniente en el empleo del sulfato bárico como coprecipitante, pues da muy poca coprecipitación del ion formado en la disolución por agua regia; además, su presencia no trae inconvenientes para recuperar el ion-rodio que puede estar adsorbido a un precipitado de sulfato-cloruro de plomo, pues por simple disolución de éste con ácido clorhídrico diluído y caliente, con inmediata centrifugación, se permite separar la sal de bario (que, si es ligeramente rosácea, abandonará el poco rodio, por lavado con ácido clorhídrico diluído y caliente). La solución dará, en frío, el precipitado de sales de plomo menos impurificadas; siendo posible, para la mayor recuperación del ion rodio, repetir el calentamiento y reprecipitación.

El magnesio metálico, como medio de precipitar al rodio e iridio (a más de los otros nobles) puede tener su aplicación, en lugar del procedimiento del cloruro estañoso. Se lo ha considerado menos conveniente, porque: 1) exige una acción más larga para obtener la precipitación de pequeñas cantidades de iridio; y 2) el límite de apreciación de iridio es de 2 μg (o poco menos), aun con larga acción del magnesio, en medios de variable acidez y temperatura, y hasta con el empleo de otros metales coprecipitantes (cobre, plomo, estaño, plata, etc.) . Este último recurso, favorece, sin duda, la operación, pero también ha podido observarse que en el calentamiento subsiguiente con poco exceso de ácido clorhídrico, para disolver el magnesio restante, y de paso, la mayor parte del metal coprecipitante, se produce una pequeña disolución de iridio, que resulta apreciable para el caso de pocos μg presentes. Con todo, a pesar de lo indicado, el magnesio puede tener su aplicación, y con mayores ventajas que otros (también empleados comúnmente para estos casos: aluminio, zinc, etc.), en cuanto a la rápida disolución del exceso. Como detalle accesorio, puede agregarse que el magnesio o zinc en presencia de ion estaño y de cobalto dará una precipitación parcial de este último (inducción).

El magnesio puede emplearse directamente en el líquido que proviene de la extracción de los yoduros (previa eliminación del yoduro en exceso, puesto que éste impide la precipitación fácil y completa de rodio e iridio), o para precipitar solamente el iridio, después de la separación del rodio por el plomo. En el primer supuesto, se tiene, por una parte, el inconveniente de que en presencia de oxidantes, la acción debe ser muy larga; por la otra en que si se debe, luego, separar rodio de iridio, habrá que recurrir al plomo (previa disolución en agua regia), puesto que el ataque por ácido sulfúrico concentrado del precipitado, deja, ya sea rodio retenido por un posible exceso de iridio; o si no, se disuelven cantidades apreciables (dentro de los pocos µg de iridio, aun en el caso de poco rodio presente.

Para el caso del empleo del magnesio, después de la precipitación del rodio por el plomo, el método sería aprovechable, dentro de las limitaciones generales expuestas. El exceso de ion plomo presente, actúa como coprecipitante, pero no resulta una mayor perfección en cuanto a la precipitación más completa del iridio.

El método aconsejable, para el uso del magnesio, consiste en agregarlo, por pequeñas porciones, a la solución con moderada acidez (1 a 2 molar en sulfúrico, junto con aproximadamente igual en clorhídrico), hasta que, aun en caliente, haya débil ataque del exceso de metal; la acción durará a lo menos 5 min. Luego se agrega, en tibio, ácido clorhídrico en pequeñas porciones, hasta que el resto de magnesio se disuelva, sin que llegue a haber exceso pronunciado de ácido. El líquido se somete a centrifugación, pudiendo previamente agregarse un poco de cloruro bárico, para que el sulfato mejore la separación (aunque no es fácil conseguir centrifugado bien límpido, debido a que parte de ese sulfato bárico persiste coloidal, por la alta concentración presente de sales de magnesio). Se podrá comprobar, después de trasvasar el líquido, que, éste, agitado con acetato de etilo, da una tenue película interfasial oscura, debida a restos de metales (p. ej. plomo y otros, contenidos como impureza por el mismo magnesio), incluso algo de iridio. En casos particulares, se recuperará esta ínfima porción, por medio de una absorción de la fase acuosa, luego agregando algunos ml de ácido clorhídrico diluído al resto que contiene la película y el acetato, agitando y extrayendo de nuevo el líquido acuoso. Por su parte el precipitado principal obtenido en la anterior centrifugación, también se somete a un lavado con ácido diluído y, luego, uniendo todo, se evapora, se ataca con mezcla de ácidos clorhídrico, nítrico, perclórico y sulfúrico, terminando con la identificación de iridio por el color final. Se podrá confirmar, por nuevo tratamiento con poco ácido y magnesio en exceso, que el líquido original proveniente de la primera precipitación, no da más reacción de iridio. En resumen, comparando los límites de perceptibilidad para este procedimiento y para el de la extracción con cloruro estañoso, se obtiene alguna ventaja para el segundo, siempre que no se opere con cantidad anormal de sulfato presente.

RESUMEN

La investigación de estos elementos se realizará como continuación de un sistema analítico, en el cual primeramente se eliminan los elementos destilables por la acción de ácidos, y, luego, otros por la extracción sucesiva de sus cloruros y yoduros con solventes. A continuación, la solución acuosa se reduce por el cloruro estañoso, en ambiente fuertemente clorhídrico, lo que permitirá extraer, con acetato de etilo, a los cloruros de rodio e iridio de valencia menor.

La identificación de estos elementos se realizará después de efectuar la separación del rodio, precipitándolo con plomo metálico, aunque en los casos en que no exista exceso de uno u otro se podrán caracterizar independientemente.

Para el rodio se aplica la reacción con cloruro estañoso, subsiguiente extracción con alcohol amílico, y final confirmación por la acción de yoduro. El iridio se identifica por la reacción de formación del compuesto oxidado de iridio, aplicando el ácido perclórico en ambiente sulfúrico caliente.

Bibliografía

(1) Iwanow, W. N. — *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, **60**, 460 (1918); según *Chem. Zentralb.* (IV), 135 (1923).
(2) Lecocq de Boisbaudran. — *C. R. Ac. Sc.*, **96**, 1336 (1883).
(3) Nieuwenburg, Gillis, Wenger, Duckert. — « Reactions pour l'Analyse Qualitative Minerale » (Comm. Intern., 2° Rapport), 1945; y 3er. Rapport, 1948.
(4) Nieuwenburg, Böttger, Feigl, Komarovsky, Strafford. — « Tables of Reagents for Inorganic Analysis » (Intern. Com., 1° Rep.), 1938.
(5) Sandell, E. B. — « Colorimetric Determination of Traces of Metals », 1944.
(6) Sporcq. — *Bull. Soc. Chim. Belge*, **38**, 21 (1929).
(7) Wada y Nakazono. — « Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res., 139 (1923); según *Chem. Zent.* (II), 1553 (1926).
(8) Wada y Nakazono. — *Z. Anal. Chem.*, **82**, 69 (1930).
(9) Vanossi, R. — *Anales Soc. Cient. Argentina*, **151**, 173 (1951).
(10) Wölbling, H. — *Berichte*, **67**, 773 (1934).

Facultad de Ciencias Exactas,
Físicas y Naturales
Buenos Aires

NOTICIARIO

La industria argentina del cemento pórtland. Anuario. Año 1950. — La Asociaciónd de Fabricantes de Cemento Pórtland de nuestro país ha distribuído el anuario del título, un folleto de 34 páginas con numerosos cuadros estadísticos y varios gráficos. Resulta de esta publicación que en 1950 se ha superado en la Argentina la producción de cemento de cualquiera de los años anteriores, alcanzándose la cifra de 1.557.911 toneladas, cantidad inferior, sin embargo, a la requerida por el consumo que llegó a 2.009.177 toneladas.

Entre los países de América sigue la Argentina, como ocurre desde hace más de una década, ocupando el tercer lugar, después de Estados Unidos y Canadá, en cuanto al volumen de su producción de cemento.

Puede obtenerse este folleto pidiéndolo a la Asociación de Fabricantes de Cemento Pórtland, Avenida de Mayo 1157, Buenos Aires.

VIII Congreso Internacional de Cirugía. — Este Congreso, organizado por el Capítulo Español del Colegio Internacional de Cirujanos, se celebrará en Madrid (España) entre el 19 y 24 de mayo del corriente año. Durante su transcurso se reunirán aisladamente las siguientes Secciones: Anestesia, Cirugía general, Cirugía torácica, Cirugía vascular, Neurocirugía, Patología, Radiología, Oftalmología, Ginecología y Obstetricia, Traumatología y Ortopedia, Otorrinolaringología y Urología.

La Secretaría, instalada en el Instituto Nacional de Medicina y Seguridad del Trabajo, Facultad de Medicina, Pabellón Nº 8, Ciudad Universitaria, Madrid, recibe las comunicaciones científicas para las distintas Secciones y advierte que aquéllas deberán tener una extensión no superior a la que corresponde a una duración de lectura de 15 minutos y que el envío debe anunciársele antes del 15 de abril próximo junto con la remisión de un resumen de 150 palabras.

Necrología. Ingeniero Jorge Navarro Viola. † 19/2/52. — A avanzada edad ha fallecido este socio vitalicio de la S. C. A.

Persona de vastos conocimientos y afinada cultura, tuvo larga y meritoria actuación en el campo profesional y conquistó buenos éxitos en actividades literarias.

Fué un consecuente amigo de nuestra Sociedad y a ella permaneció afiliado durante más de doce años.

Necrología. Ingeniero Enrique Dupont. † 8/2/52. — La desaparición del ingeniero Dupont ha sido profundamente lamentada en el ambiente profesional, en el círculo de sus innumerables amigos y en el seno de las instituciones y sociedades de que formó parte.

Afable y cordial, de temperamente destacadamente conciliatorio, el extinto conquistó copiosos afectos y simpatías a lo largo de su existencia. En el Centro Argentino de Ingenieros, antes Centro Nacional de Ingenieros, tuvo activa y meritoria actuación. Fué durante muchos años, y hasta su deceso, funcionario apreciado de Obras Sanitarias de la Nación.

Era socio de la S. C. A. desde mediados del año 1917.

REVISTA DE REVISTAS

El girobús y el girotractor. — La acumulación de energía cinética en un volante, para su posterior aprovechamiento, ha sido motivo desde hace años de diveras aplicaciones prácticas. Se destaca entre éstas la que persiguen desde 1945 los conocidos « Talleres de Construcción Oerlikon » para lograr la propulsión de vehículos a transmisión eléctrica sin línea de contacto.

Los laboriosos estudios y trabajos de dichos Talleres han conducido a la creación del *girobús* y del *girotractor*, que en ensayos recientes realizados en Suiza y Austria, transportando pasajeros o remolcando vagones de carga, han demostrado que están ya en el dominio de las realizaciones prácticas y a un paso, por así decirlo, del aprovechamiento comercial.

El elemento motor de tales vehículos es el *electrogiro*, constituído por un pesado volante y un motor a inducción a corriente trifásica calado en el mismo árbol del volante y montados ambos, volante y motor, sobre un mismo cárter hermético, lleno, para reducir las pérdidas por frotamiento, de hidrógeno o helio a la presión de 0,1 atmósfera. El mencionado motor de inducción funciona también, en el momento oportuno e impulsado por el volante, como alternador asincrónico que alimenta los motores de tracción del vehículo.

El volante se *carga*, diremos así, hasta alcanzar la velocidad máxima estable cida, mediante la rotación que le imprime el motor de inducción alimentado por la corriente de la red de distribución industrial, mientras el *girobús* o el girotractor están parados. Estos vehículos, concluída la *carga*, tienen ya energía almacenada para efectuar un cierto trayecto al final del cual deben recibir una nueva *carga*.

De acuerdo a lo que hasta ahora se ha logrado en los ensayos, se estima que un *girobús* en servicio de transporte de pasajeros en una ciudad tendría que abastecerse de energía cada 2 ó 3 Km, y al efecto aprovecharía el tiempo que emplean los pasajeros para subir y bajar en los puntos de detención importantes y en los cuales se habrían instalado adecuados tomacorrientes. Con

los *girotractores* sobre rieles la capacidad de marcha sin reabastecimiento ha resultado de 300 Tn Km para un tipo de vehículo de 12 Tn de peso, y de 600 Tn Km para otro tipo de 17 Tn, en ambos casos con velocidades de marcha de 8 a 24 Km por hora.

Todos los datos aquí consignados provienen de un artículo publicado por « Le Genie Civil » en las páginas 1 a 5 de un número del 1-1-52, trabajo que firma el ingeniero de la Sociedad Oerlikon Ch. Carrard y cuya lectura recomendamos a quienes interesen más datos sobre el tema.

De la Historia de la Ingeniería de Chile. — En su número de noviembre-diciembre de 1951, la « Revista Chilena de Ingeniería » reproduce una anécdota relatada en una conferencia por el ingeniero Rosendo Caro, que la ha tomado, a su vez, de la « Historia de la Ingeniería de Chile » de don Ernesto Greve. Se trata de « las desventuras sufridas por el primer funcionario de Obras Públi- « cas del país, el alarife (1) don Pedro Gamboa, que trazó, junto con el con- « quistador, las calles y acequias de la Capital. Nombrado por el Cabildo de « Santiago en 1541 con un salario de quinientos pesos de « buen oro » al año, « vió reducido su estipendio, al año siguiente, a cuatrocientos pesos de buen « oro. En 1944 el Cabildo acordó rentar a su alarife con « doscientos cincuenta « pesos de buen oro « de ley perfecta, e que sirva como ha servido los años « pasados. A todo esto las labores del cargo aumentaban y la salud del alarife « venía decayendo. Según don Diego Barros Arana, « enfermo, sordo y privado « de un ojo en la guerra contra los indios », pidió a don Pedro de Valdivia la « merced de dejar el cargo y volver al Perú, pero el Capitán mandó que quedase « en tierra y el Cabildo volvió a contratar sus servicios en 1551, esta vez « por « precio e cuantía de doscientos pesos de buen oro, agregando a sus obligacio- « nes técnicas las de dirimir contiendas de límites ». La última noticia que de « él recoge el historiador es el acuerdo tomado por el Cabildo en 1552: « que « por cuanto Pedro de Gamboa fué proveído alarife de esta ciudad e conviene « que no haya alarife ninguno, dijeron que daban a dieron por ninguno el di- « cho alarife, que así fué nombrado el dicho Pedro de Gamboa, e no use el « dicho oficio de aquí en adelante ».

(1) Según el diccionario de la Academia, alarife, entre otras acepciones, significa arquitecto o maestro de obras.

BIBLIOGRAFÍA

GIOVANELI, JORGE A., General de división (R). «Operaciones combinadas. La importancia estratégica de los puertos en la última Gran Guerra Mundial. Un folleto de 28 páginas, Buenos Aiires, 1951.

El general Giovaneli, apreciado consocio que en repetidas oportunidades ha ocupado en años anteriores la tribuna del salón de conferencias de la Sociedad Científica Argentina para desarrollar, con la autoridad que se le reconoce, temas de su especialidad de general interés, ha publicado ahora el folleto cuyo título encabeza esta nota bibliográfica.

Dice el autor que las dos últimas guerras mundiales han permitido apreciar, más aún que en épocas anteriores, la importancia que el dominio del mar tiene en el resultado final de la lucha; pero recuerda también que los puertos, puntos de contacto entre el mar y la tierra, han jugado un papel esencial en esas terribles contiendas.

A la luz de los acontecimientos que se han sucedido en estas dos conflagraciones, y que narra en la parte pertinente en forma rigurosamente documentada, el general Giovaneli ha ido analizando la misión desempeñada por los puertos y su influencia en las decisiones definitivas. Se aprecia cabalmente a lo largo de esta exposición la magnitud de la función que los puertos rinden en la ejecución de los transportes bélicos, no sólo cuando se encuentran ubicados en lugares relativamente próximos a los campos de operaciones, sino también en ciertas zonas alejadas del frente y hasta a cubierto, en algunos casos, de toda acción ofensiva del enemigo.

En seis apartados finales han quedado concretadas las interesantes conclusiones de este trabajo, y entre ellas figura la predicción de que «la importancia estratégica de los puertos será cada vez mayor», pues aún en la era atómica que vivimos «la guerra tendrá que ser decidida en tierra, con la cooperación estrecha de los ejércitos y de la aviación».

A. U.

AQUILES D. YGOBONE, «Paladines auténticos de la Patagonia», Editorial El Ateneo, 1950, pp. 274, Buenos Aires.

El autor de tantas valiosas obras acerca de problemas patagónicos, como «La Patagonia en la realidad argentina», «La epopeya patagónica», «El problema educacional de la Patagonia», Dr. Aquiles D. Ygobone, acaba de publicar una nueva contribución para el conocimiento de la vida de la vasta región austral argentina, un nuevo libro pleno de sugestiones, «Paladi-

nes auténticos de la Patagonia». En los tiempos recientes el interés hacia la Patagonia ha seguido con ritmo creciente, por cuanto el descubrimiento, no sólo de sus riquezas minerales inexplotadas, sino también de sus panoramas históricos, de sus viajeros soñadores, de sus exploradores valientes y de sus pioneros sacrificados, han puesto al descubierto un rico venero de argentinidad ignorada. La nueva obra de Ygobone está dedicada al estudio de la historia, de la geografía y de la economía de la región en que se ha destacado ya como un verdadero especialista. Es el escritor que ahonda su investigación, llegando a los detalles sugerentes del pasado creador. Ha acometido la obra con valor y con firmeza, en una larga serie de libros de alto valor científico e histórico. Sus crónicas de la odisea patagónica han impresionado la opinión pública argentina, donde el nombre de Ygobone ya está indeleblemente ligado a la Patagonia. En un extenso prólogo al libro hace una síntesis de las expediciones patagónicas, que son la historia de esa extraordinaria región argentina. Sigue luego la biografía de Piedrabuena, el héroe legendario de la Patagonia; de Ramón Lista y de su fecunda acción civilizadora del Sur; de Carlos María Moyano, el marino y el geógrafo, con los detalles de su obra patagónica; de Francisco P. Moreno, el más grande de los héroes del Sur, geógrafo, hombre de ciencia y estadista, a quien destaca por sobre todos los que dedicaron su vida al estudio de la región meridional de nuestro país, y de Jorge Fontana, el civilizador, el gran amigo de los galeses, el expedicionario valiente que señaló el valle "16 de Octubre", abriendo nuevos horizontes a la colonización. Son capítulos sugestivos y bellamente escritos que destacan las figuras de los paladines de la Patagonia, narrando con amor y con simpatía los esfuerzos de los mismos en favor del progreso del Sur. Siguen luego breves descripciones de lugares de importancia histórica en la Patagonia, con datos desconocidos para la mayoría de los argentinos: el Cabo Sancti-Spiritu, la isla de Choele-Choel, la isla Pavón, el llano del Quemquetreu, la isla Centinela, etc. Es notable y extensa la bibliografía citada, lo que pone en evidencia la constancia del esfuerzo, la documentación inteligente y la seriedad del trabajo realizado. Con esta nueva obra el doctor Ygobone agrega a su vasto prestigio de autor, nuevos lauros de gloria y de patriotismo sincero. Si son bienvenidas todas las obras que se refieren a lo nuestro, a los panoramas del interior, la de Ygobone, por su reconocida especialización, revela la inquietud creadora de un espíritu profundo y de una capacidad a toda prueba. La lectura de «Paladines auténticos de la Patagonia» es un extraordinario incentivo para los argentinos que tienen puestos sus ojos en la fértil soledad del interior.

José Liebermann.

ALBERTO M. LLOVERAS. « El Catastro Territorial », 109 páginas, Imprenta de la Universidad (Córdoba), 1951.

La obra del agrimensor Lloveras, redactada en base a la Conferencia que él mismo pronunció en el salón de Actos de la Universidad de Córdoba el 1º de agosto de 1950 y, con toda justicia, publicada por orden de ésta, es, sin duda alguna, una de las contribuciones más serias y documentadas para el conocimiento claro y profundo del problema catastral, así como una excelente reseña — con valiosos comentarios — de lo escrito sobre el tema por autores de consagrada reputación.

En dieciocho grandes párrafos ha dividido el Agrm. Lloveras su exposición, en los que se abordan desde la definición y clasificación de los diversos tipos de catastro, hasta la función del catastro en el derecho inmobiliario, incluyendo puntos tan importantes como la cuestión de quién debe soportar los gastos de ejecución de un catastro, las condiciones que debe satisfacer, como han de ser realizadas sus operaciones, época y carácter de la valuación catastral, renovación y conservación del catastro, sin dejar de referirse también al provecho que puede prestar la aerofotogrametría en la confección de un catastro.

El número de comentarios y citas es muy grande y los juicios que emite el autor, aunque en algunos casos podrán discutirse, han sido formulados con amplios fundamentos y ponderable serenidad.

Al final de la obra se agrega una lista bibliográfica del mayor interés que incluye 120 trabajos de especialización.

La lectura del librito del señor Lloveras deja en el espíritu la más grata impresión y demuestra que en el país hay aún quien dedica desinteresadamente su tiempo al estudio y profundización de temas que son de trascendente importancia pública.

Cabe felicitar al agrimensor Lloveras por su publicación, la cual, a nuestro juicio, no debe faltar en la biblioteca de cuantos desempeñen actividades vinculadas a cuestiones catastrales.

A. M. S.

SOMMERHOFF, G., « Analytical Biology ». Un vol., 8º, VIII + 208 pp., 11 fig., Oxford University Press, London, 1950 (17 s. 6 d.). Biblioteca de la Sociedad Científica Argentina.

Gracias a la permanente atención del Consejo Británico (*The British Council*), se ha incorporado a nuestra Biblioteca la obra que motiva este comentario.

Continúa, en forma impecable y magistral, la tradición de otras obras británicas y americanas sobre el tema: *Biochemistry and Morphogenesis*, de NEEDHAM; WOODGER, *Essays on Growth and Form; On Growth and Form*, de D'ARCY THOMPSON; *Bioenergetics and Growth*, de BRODY.

La que ahora nos ocupa, campea con soltura por tan árido terreno de la filosofía biológica y matemática, desarrollando en sucesivos capítulos conceptos de: « Introducción » (I), « Análisis preliminar de la adaptación » (II), « Definición matemática y clasificación de la correlación directriz » (III), « Aplicación a los fenómenos biológicos característicos » (IV), « La naturaleza general de la vida » (V), seguidos de un « Apéndice » y de un « Indice de definiciones y explicaciones ».

Para dar una ordenación matemática a la teoría de la organización vital, el autor propone soluciones originales, lo que, sin duda, da notable jerarquía a su obra.

En nuestro medio científico-técnico, el tema ha sido poco abordado, pareciéndonos recordar un intento similar vinculado con él, de nuestro consocio y ex-presidente Ing. Jorge W. Dobranich.

El libro salió « sin tacha » de las clásicas prensas de la Universidad de Oxford, residencia del autor, al cuidado de Geoffrey Cumberlege y de Charles Batey.

M. R. R.

CALIDAD · SERVICIO · COOPERACION

COMPAÑIA ARGENTINA
DE CEMENTO PORTLAND

RECONQUISTA 46 (R 31 BUENOS AIRES ● SARMIENTO 991 ROSARIO

C E - 168

necesita corriente de nuestras redes

le conviene informarse previamente acerca de nuestras posibilidades para el suministro de electricidad en el lugar en que ella se requiera.

CONSULTE

con nuestras Oficinas de Informes y Contratación

toda nueva instalación.

CADE

COMPAÑIA ARGENTINA DE ELECTRICIDAD S. A.

Av. R. S. Peña 832 y sucursales.

EXCELSIOR

SUD AMERICA

Av. R. SAENZ PENA 530 - BUENOS AIRES

Seguros de vida en vigor.

$ 1.223.230.177 m/l.

Reservas Técnicas.

$ 151.847.711 m/l.

Pagados a Asegurados y Beneficiarios desde 1923.

$ 203.897.969 m/l.

CRISTALERIAS MAYBOGLAS

Sociedad de Responsabilidad Limitada

CAPITAL $ 1.000.000 m/n

ENVASES DE VIDRIO - TUBOS DE VIDRIO

Escritorio:
Cóndor 1625
T. E. 61-0212

Fábrica:
Tabaré 1630
T. E. 61-1480

ARIENTI y MAISTERRA

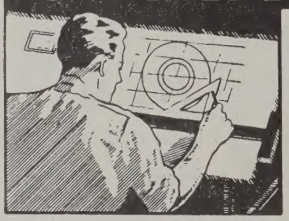
Soc. de Resp. Ltda. - Capital m$n 1.600.000

EMPRESA CONSTRUCTORA

CAÑOS DE HORMIGON

Av. VELEZ SARSFIELD 1851 - T. A. (21) 0075 - BUENOS AIRES

COPIAS DE PLANOS



PAPELES Y TELAS
TRANSPARENTES
Material para dibujo

A. & M. CASASCO Y CIA

Central: CORDOBA 1836 - Suc. RIVADAVIA 589 Bs. As. Rosario RIOJA 867

LIMA 461 — ALSINA 434

TALLERES
GRAFICOS

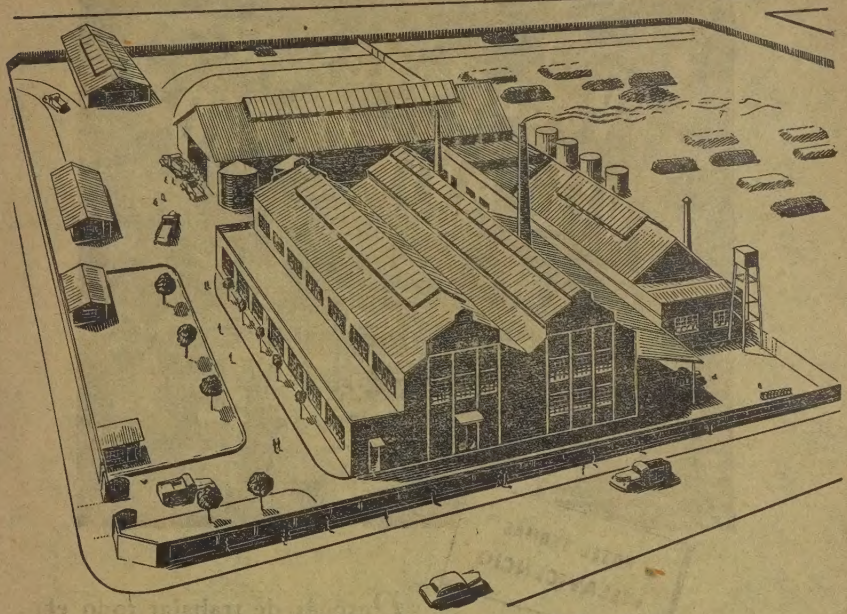
"TOMAS PALUMBO"

VIUDA DE PALUMBO E HIJOS

LA MADRID 311-325
21 - 1733 - Bs. AIRES

DISPONIBLE

DESDE 1931 CALIDADES Y EXISTENCIAS TRADICIONALMENTE SEGURAS



GRANDES FABRICAS DE:

DETERGENTES

EMULSIONANTES, HUMECTANTES Y AFINES PARA LAS INDUSTRIAS QUÍMICAS, TEXTILES, DEL CURTIDO, DE PINTURAS, COSMÉTICAS, FARMACÉUTICAS, ETC. ALCOHOLES GRASOS, ALCOHOL CETÍLICO, ALCOHOL OLEICO, ALCOHOLES GRASOS SULFONADOS (« ANDINIX »). ALQUIL - ARIL - SULFONATOS (« ALCOIL »). ACEITES EMULSIONABLES (« OLEAL »). JABÓN PURO ANHIDRO (« FRANCVAL »). EMULSIONANTES (« LANIX » Y « FRANQUINOL »). SUAVIZANTES (« SUVASIL »), ETC.

FrancVal

José Franchini Ltda.

CAPITAL $ 450.000

CARABELAS 2398 - AVELLANEDA - T. E. 22 - 4015

*D*espués de trabajar todo el año, éste es el descanso reparador que Vd. y su familia necesitan: Villavicencio, en plena montaña. ¡Unas vacaciones en Villavicencio lo devuelven como nuevo!

VILLA TONIC

¡Riquísimo INDIAN TONIC de AGUA MINERAL VILLAVICENCIO!

Villavicencio

AGUA MINERAL DE LOS ANDES

Deliciosa
Pura - Digestiva

Distribuidores: ***VILLAVICENCIO,***

Marca que distingue la gran agua mineral argentina

Sarmiento 456 - Buenos Aires